Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Jena

vorgelegt von Eberhard Greiner aus Jena.

JENA

Druck von Bernhard Vopelius

1907.

Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Jena

vorgelegt von Eberhard Greiner aus Jena.

JENA

Druck von Bernhard Vopelius

1907.

Genehmigt von der philosophischen Fakultät der Universität Jena auf Antrag des Herrn Professor Dr. Linck.

JENA, den 27. Juli 1907.

Geheimer Hofrat Professor Dr. Pierstorff,
d. Zt. Dekan.

549.6
G86u

Meiner Mutter

Frau Mathilde Greiner,

geb. Buchholz

gewidmet.

p 43184

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/uberdieabhangigk00grei

Einleitung.

Einer Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Linck folgend, begann ich im Winter 1905/06 eine Reihe von Experimentaluntersuchungen über die Abhängigkeit der inneren Reibung in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung.

Die Bestimmung der inneren Reibung ist für die Petrographie insofern von Interesse, als durch die Kenntnis des Flüssigkeitsgrades irgend eines Magmas sich mancherlei Erscheinungen an ihm erklären lassen: so seine Struktur; die Größe und Ausbildung der ausgeschiedenen Kristalle, event. die dabei herrschenden Temperaturverhältnisse; die geologische Erscheinungsform usw. Es ist z. B. eine bekannte Tatsache, daß die sog. basischen Eruptivgesteine, wie der Basalt, zur Bildung von weit ausgedehnten Decken geneigt sind (in Süd-Indien bedeckt ein Basaltkomplex eine Fläche von 400000 qkm)[1]), während andererseits die Quellkuppen und Dome zum größten Teil durch kieselsäurereiche Magmen, wie Liparit, Trachyt, Andesit, gebildet werden[2]). Es ist daher wahrscheinlich, daß bei gleicher Temperatur der Kieselsäure-Gehalt dieser Magmen den größten Einfluß auf ihren Flüssigkeitsgrad ausübt. Nun bildet aber der Basalt auch Kuppen, deren Magma bei der Eruption sehr zäh gewesen sein muß (z. B. in Deutschland die Hohe Acht, die Nürnburg, der Hohe Kelberg in der Eifel u. a.). Bei der relativ geringen Abweichung in der chemischen Zusammensetzung kann diese für die genannten Basalte kaum die Ursache verschiedener Viskosität sein, vielmehr werden

1) cit. n. H. Credner, Elemente der Geologie, 1902, 42.

2) Vergl. J. H. L. Vogt, Bildung von Erzlagerstätten etc. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1893, 275.

wir den Unterschied in ihren abweichenden physikalischen Verhältnissen (Temperatur, Druck, Abkühlungsgeschwindigkeit) zu suchen haben. Kennen wir den relativen Flüssigkeitsgrad beider Magmen bei bestimmter Temperatur, so sind wir auch imstande, einige Schlüsse auf die genannten physikalischen Verhältnisse zu ziehen; leider ist dies nur mit einiger Einschränkung möglich, denn es sind eine Reihe von Nebenumständen zu berücksichtigen, die teils der experimentellen Durchforschung schwer zugänglich sind, teils von vielen Zufälligkeiten abhängen.

So ist bei der Diskussion der hier einschlägigen Verhältnisse bei Intrusivmassen der Einfluß des Druckes auf die Viskosität von großer Wichtigkeit. Leider ist hierüber nichts mit Sicherheit bekannt. C. Doelter[1]) diskutiert diesen Punkt wie folgt: „Durch den Druck wird (außer bei Wasser) die Viskosität gesteigert, aber da hier (bei den Intrusivmagmen) das Wasser nicht entweichen kann und auch die Mineralisatoren anwesend sind, so dürfte dadurch wieder die Viskosität verringert werden. Der Druck übt auf die Viskosität von Flüssigkeiten Einfluß aus, und zwar erhöht er sie, dagegen wird durch den Druck die innere Reibung des Wassers geringer. Ein Zusatz von Salz bedingt einen Übergang zu dem umgekehrten Verhältnis, nach welchem die Reibung mit dem Druck wächst. Die Zunahme ist nach R. Cohen (Wiedem. Annal. 1892, 45, 666) bei konzentrierten Lösungen dem Drucke nahezu proportional und ist kleiner als ein Prozent für 100 Atm.

Wenden wir dies auf die Viskosität unter Druck befindlicher Magmen an, so dürfte das Wasser vielleicht weniger in Betracht kommen, weil die Viskosität des Wassers (vergl. R. Cohen und G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chemie XVII. 1895) bis 800 Atmosphären abnimmt, erst dann zunimmt. Das Druckminimum der Viskosität des Wassers verschiebt sich mit steigender Temperatur des Wassers zu kleineren Druckwerten. Dagegen würden Chlorcalcium-, Chlornatriumhaltige Schmelzen oder solche mit Fluoriden oder Boraten eher viskoser werden,

1) C. Doelter, Phys.-chem. Mineralogie, Leipzig 1905, 109.

als bei gewöhnlichem Druck; da ein Lakkolith wohl einem Druck von 2—3000 Atmosphären (entsprechend einer Schicht von 7500—11000 m) ausgesetzt worden war, so könnte die Viskosität, vorausgesetzt, daß sie auch bei solchen Drucken proportional steigt, was zweifelhaft ist, immerhin sich um 20 bis 30% ändern. Die Beobachtungen in der Natur zeigen, daß unter hohem Druck entstandene Tiefengesteine seltener feine Apophysen in das Nebengestein senden; da aber Wasser und die Mineralisatoren überhaupt die Viskosität herabsetzen, so sind Tiefengesteine doch weniger viskos, wenn der Druck nicht sehr hoch ist."

Wir sind also nach obigem bei der Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Viskosität auf die Kristallisation zweier chemisch ähnlich oder analog zusammengesetzter Magmen ausgeübt hat, von welchen das eine unter hohem Druck, z. B. Granit, das andere bei niedrigem Druck, z. B. Liparit, kristallisierte, mehr oder weniger auf Vermutungen angewiesen, da, wie schon gesagt, eine sichere experimentelle Basis noch fehlt und nur mit außerordentlichen Schwierigkeiten zu gewinnen ist.

Unter gewöhnlichem Druck gestalten sich die Verhältnisse schon wesentlich einfacher, obgleich auch hier die Beobachtungen durch Zufälligkeiten gestört werden können. So ist z. B. die Temperatur, bei welcher die meisten Silikatschmelzen zu erstarren anfangen, unter Umständen bedeutend tiefer gelegen als der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz. Kleine lokale Temperaturerniedrigungen, als Keime wirkende Kristallpartikelchen, welche zufällig in die Schmelze geraten, bewirken eine Aufhebung der Unterkühlung und man kann nachträglich nicht sicher eruieren, bei welcher Temperatur und mithin bei welcher Viskosität der Schmelze die Erstarrung erfolgt ist.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Aufhebung der Unterkühlung umso leichter erfolgt, je dünnflüssiger die Substanz bei ihrem Schmelzpunkt ist. Diese Regel ist allerdings nicht streng gültig, sondern nur für Schmelzen ähnlicher chemischer Zusammensetzung angenähert.

Die Glastechnik hat empirisch diese Tatsache verwertet, und so wird manche Glassorte, welche beim Abkühlen als

solche leicht entglasen würde, durch einen Zusatz von SiO_2 oder Al_2O_3, d. i. durch Vergrößerung der inneren Reibung vor der sog. Steinbildung (Akkumulaten von Kristallen, meist sphärisch angeordnet) bewahrt.

A. Theoretische Betrachtungen.

Es dürfte zunächst nicht unangebracht sein, die Gesetze, nach welchen sich die Viskosität mit der Temperatur ändert und die Vorgänge beim Abkühlen von Schmelzen auf Grund physikalisch-chemischer Betrachtungen, soweit sie sich von vornherein übersehen lassen, klarzulegen.

Wenn ein Körper glasig (amorph) erstarrt, so ändern sich seine gesamten Eigenschaften kontinuierlich. Diese Kontinuität wird nicht aufgehoben, wenn der Körper aus dem stabilen in den labilen Zustand übergeht. Ein solcher Übergang findet statt, wenn eine Schmelze unter ihrem Schmelzpunkt abgekühlt wird ohne zu kristallisieren. Auch die innere Reibung erfährt eine solche kontinuierliche Änderung und zwar wächst sie sehr stark mit abnehmender Temperatur, wie das Experiment gezeigt hat[1]). Ebenso erfährt die innere Reibung in der kristallisierten Phase, soweit keine polymorphe Umwandlung stattfindet, eine stetige Änderung, und zwar ist diese Änderung für kristallisierte Substanzen gering. Über die Form der Viskositätskurve in festen Stoffen ist z. Z. nichts bekannt, sie sei der Einfachheit halber als geradlinig angenommen. Die Viskosität der Kristalle selbst ist bei ihrem Schmelzpunkt meist (wenige Spezialfälle ausgenommen: flüssige Kristalle) außerordentlich viel größer als die Viskosität ihrer Schmelze, die meisten Kristalle sind bis zu ihrem Schmelzpunkt hin relativ starr (wir bezeichnen auch solche Kristalle, welche sich durch einen verhältnismäßig geringen Druck deformieren lassen, noch als fest). Nach Slatowratsky und Tammann[2])

---

1) Vergl. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, 158.
2) Slatowratsky und Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem., 53, 341, 1905.

ist das Schweißen z. B. von Platin und verschiedenen Eisensorten, das Auspressen von Natrium zu Draht und ähnliche Vorgänge auf ein Erweichen der Kristalle zurückzuführen. Denn diese Produkte haben, wie man an Bruchflächen oder beim Anätzen erkennen kann, ihre kristallinische Struktur erhalten, nur haben die Kristallformen allerhand Verzerrungen erlitten[1]). Jedenfalls gehört, wie Slatowratsky und Tammann (l. c.) mit Recht hervorheben, das Erweichen des kristallinischen Wachses und ähnlicher Stoffe bei Temperatursteigerung nicht hierhin, da diese Stoffe nicht chemisch homogen sind, sondern in einem Temperaturintervall schmelzen und ihre Plastizität daher möglicherweise durch eingeschlossene Flüssigkeit erklärt werden kann. Ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem starren und dünnflüssigen Zustand ist bisher nur bei den amorphen Stoffen, hauptsächlich bei Gemischen beobachtet worden, wie bei Glas, Siegellack, Guttapercha, Pech usw. Selen, Schwefel, arsenige Säure u. a. m., welche leicht glasig zu erhalten sind, werden ebenfalls ohne plötzliche Änderung der inneren Reibung erweichen resp. hart werden.

Die Vorgänge bei der Abkühlung können wir nun prinzipiell von zwei Gesichtspunkten aus betrachten: entweder statisch, d. h. wir denken uns die Schmelze von Punkt zu Punkt (z. B. von Grad zu Grad) abgekühlt und die Temperatur so lange konstant gehalten, bis sich für diese Temperatur der stabile Zustand eingestellt hat. Diese theoretisch wichtigere Betrachtungsweise ist schwer durchführbar, wegen der damit unter Umständen erforderlichen großen Zeiträume und wegen der Schwierigkeit, höhere Temperaturen konstant zu erhalten.

Anders wird das Bild, wenn wir gleichmäßig, aber stetig abkühlen. Dann werden die stabilen Zustände nicht erreicht, es treten Unterkühlungen usw. auf. Die in beiden Fällen von einander abweichenden Verhältnisse sollen durch Fig. 1 und 2 erläutert werden.

---

1) Das „Erweichen" des Natriums durch einseitigen Druck ist (soweit durch die dabei erzeugte Wärme keine partielle Schmelzung stattfindet) ziemlich sicher auf eine Verschiebung paralleler Schichten in der Richtung von Translationsflächen zurückzuführen.

a) Statische Betrachtung.

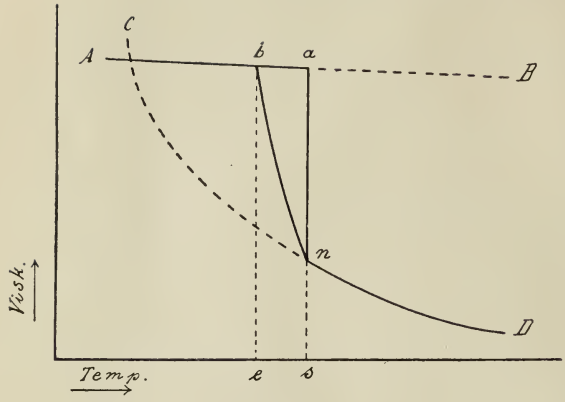


Fig. 1.

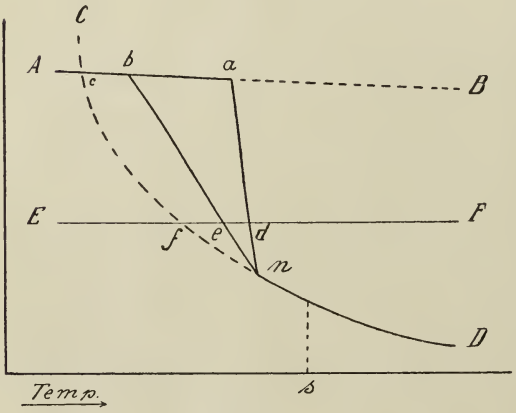


Fig. 2.

Die ausgezogenen Linien bedeuten stabile, die getrennten labile Zustände. Die Kurven beziehen sich auf ein Koordinatensystem, in welchem die Abszissen den Temperaturen, die Ordinaten den Viskositäten entsprechen. Es sei die Linie DC die Änderung der inneren Reibung der Schmelze, resp. der amorphen Substanz, AB diejenige des Kristalls (über die Form dieser Kurve s. o.). Beim Abkühlen sind zwei Fälle möglich. Entweder es kristallisiert die Substanz als Ganzes, sie entspricht einem chemischen Individuum (z. B. einem Metasilikat oder einem Eutektikum), oder die Substanz ändert bei der Kristallisation ihre Zusammensetzung stetig, bis schließlich das Eutektikum als Ganzes kristallisiert (die Substanz hat ein Schmelzintervall). Im ersten Fall (Fig. 1) wird sich zunächst die Viskosität der Schmelze längs der Linie DC ändern, bis der Schmelzpunkt s erreicht ist. In diesem Punkt sei die Viskosität n. Jetzt kristallisiert, wenn man genügend wartet, die ganze Substanz, die Viskosität springt bei konstanter Temperatur von n auf den Punkt a der Linie AB und ändert sich nun längs dieser Linie in der Richtung auf A zu. Die Viskosität wird sich also bewegen längs der Linie $DnaA$.

Im zweiten Fall (Fig. 2) sei *s* die Temperatur der beginnenden Erstarrung, *e* die der beendeten Erstarrung (der eutektische Punkt). Dann wird die Zunahme der Viskosität bei *n* beginnen, bei *b* beendet sein. Sie wird sich also längs der Linie *DnbA* vollziehen.

b) Dynamische Betrachtung.

Etwas komplizierter ist der Fall für langsame stetige Abkühlung. Die Kristallisation wird zunächst nicht notwendigerweise im Schmelzpunkt beginnen, sondern es werden mehr oder weniger starke Überschreitungen stattfinden. Je stärker die Unterkühlung, umso rascher wird die Kristallisation, wenn sie einmal eingeleitet ist, sich vollziehen und wird, wenn wir vorläufig vom Einfluß der Kristallisationswärme absehen, mit gleichbleibender Geschwindigkeit bis zuletzt verlaufen (im Fall des einheitlichen Schmelzpunktes). Liegt aber eine Substanz mit einem Schmelzintervall vor, so wird durch die beginnende Ausscheidung die Unterkühlung (Übersättigung) abnehmen und mithin die Geschwindigkeit der Abscheidung sich verlangsamen. Wir werden somit die Vorgänge im Sinne der Linie *DnaA* und *DnbA* (Fig. 2) beobachten. Nun ist aber die Grenze, bis zu der wir die Viskosität messen können, sehr beschränkt; für feste Körper läßt sich eine solche Messung z. Z. nicht ausführen. Wir werden die Kurven der Fig. 1 und 2 nur bis zu einer oberen Grenze verfolgen können, die viel tiefer liegt als die Viskositätskurve des kristallisierten Zustandes, also etwa bis zur Linie *EF* der Fig. 2.

Wir haben also bei langsamer Abkühlung drei Möglichkeiten:

1. Die Flüssigkeit ist stark unterkühlbar und kristallisiert nicht: stetige Linie *Dnf*.
2. Sie kristallisiert in einem einzigen Punkt (chemische Verbindung oder Eutektikum): Linie *Dnd*.
3. Sie kristallisiert in einem Intervall (Gemenge oder Mischkristalle): Linie *Dne*.

Je mehr das Gemenge von einer stöchiometrischen Zusammensetzung oder einem eutektischen Gemisch entfernt ist, desto mehr wird sich die Kurve *Dne* von *Dnd* entfernen, resp. sich der Kurve *Dnf* nähern.

B. Ergebnisse früherer Untersuchungen.

Auf die große Rolle, welche die innere Reibung beim Schmelzen und Kristallisieren der Silikatmineralien für sich allein oder in Gemengen spielt, hat u. a. C. Doelter[1]) mit Nachdruck hingewiesen. „Der Einfluß der Viskosität ist . . . ein sehr bedeutender und er beherrscht die ganzen Verhältnisse in Silikatschmelzen; infolge der Viskosität macht sich hier der Einfluß des Mediums geltend und dieser besteht in einer Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich äußert als Lösungsgeschwindigkeit, Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit, Diffusionsgeschwindigkeit usw. Alle diese Größen sind umso geringer, je größer die Viskosität ist. Übersättigungen werden in Silikatschmelzen daher nur sehr langsam aufgehoben; die Viskosität bewirkt Übersättigung."

C. Doelter hat die Viskosität der gesteinsbildenden Mineralien im Zusammenhang mit ihrem Schmelzpunkt untersucht[2]). Er vergleicht die Viskosität der möglichst reinen Mineralien durch die Tiefe, in welche ein 165 g schwerer Platinstift in die Schmelze eindringt. „Bei verschiedenen Temperaturen dringt nun der Stift verschieden tief ein, je nach der Viskosität, und durch Messung des Eindringens läßt sich, allerdings nur ganz angenähert, die Viskositätskurve bestimmen." Danach und nach den bei den verschiedenen Versuchen gemachten Angaben hat man sich vorzustellen, daß der Platinstab auf das im Tiegel befindliche Mineralpulver gestellt, in dieser Stellung fixiert und beim Erhitzen sich selbst überlassen wurde[3]). Die Entfernung des Fixierungspunktes vom

1) C. Doelter, Über den Einfluß der Viskosität bei Silikatschmelzen. Zentralbl. f. Min., 1906, 193.

2) C. Doelter, Die Silikatschmelzen, III. Mitteil. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien, Bd. CXIV, Abt. I, Juni 1905.

3) Da C. Doelter über die Temperaturzunahme keine Angaben macht, darf man wohl annehmen, daß sie bei allen Messungen möglichst gleich gewesen ist. Die Wirkungsdauer der Temperatur ist von großem Einfluß (s. S. 15). Eine genaue Beschreibung ähnlicher Versuche, durch welche W. C. Heraeus die Einsinkegeschwindigkeit eines Iridiumstabes in würfelförmige keramische Produkte bestimmte, findet sich in der keramischen Zeitschrift „Sprechsaal" (Verlag von Müller & Schmidt in Coburg), 1905, I, 395.

Nullpunkt gibt ein angenähertes Maß für den Flüssigkeitsgrad bei den betr. Temperaturen wieder und wird von Doelter durch Kurven veranschaulicht, deren Abszissen den Temperaturen und deren Ordinaten der (zwecks größerer Verdeutlichung verzwanzigfachten) Tiefe des in die Schmelze eingesunkenen Stabes entsprechen. In den ersten Teilen der Kurven sind die Ordinaten nicht bestimmbar und durch Extrapolation erhalten.

Als Hauptergebnis dieser Untersuchungen führt Doelter an: „Vergleicht man die Kurven der Viskosität für die untersuchten Körper:

Magnetit, Olivin, Augit, Hedenbergit, Akmit, Diopsid einerseits (Klasse I),

Labradorit, Anorthit, Albit, Leucit, Eläolith, Orthoklas andererseits (Klasse II),

so findet man, daß bei den ersten die Kurve der Viskosität einen Knickpunkt hat in der Nähe des Umwandlungspunktes der festen Phase in die amorphe, und zwar wenig über diesem.“ „Bei dieser Klasse von Körpern fallen Umwandlungspunkt und Verflüssigungspunkt nahezu zusammen. Diese haben auch für das Umwandlungs- oder Schmelzpunktsintervall nur eine kleine Ausdehnung 20^0 bis 30^0.“ „Die zweite Klasse von Körpern hat wohl ein größeres Intervall 30^0 bis 70^0, da die Umwandlung der festen in die isotrope Phase sich langsam vollzieht, wahrscheinlich infolge der großen inneren Reibung.“

Doelters Untersuchungen sind insofern von großer praktischer Bedeutung, als er nachweist, welche Fehler durch die früher übliche Methode, einen bestimmten (subjektiven) Flüssigkeitsgrad der Silikatmineralien als deren Schmelzpunkt anzusprechen, verursacht werden können. Dieser „technische Schmelzpunkt“ (Doelter) kann bis 150 Grad über dem physikalischen Schmelzpunkt liegen, daher die großen Abweichungen in den Angaben verschiedener Forscher. Vergleicht man auf Grund der Doelterschen Kurven die Temperaturen eines bestimmten Flüssigkeitsgrades, z. B. diejenigen, bei welchen

der Stab 1,5 mm tief einsank ($V_{1,5}$) mit den Temperaturen des beginnenden Schmelzens (T_1), so ist deren Differenz

		$V_{1,5}$	T_1
für Orthoklas	150°	1330°	1180°
„ Albit von Pfitsch .	70°	1210°	1140°
„ Labradorit von Kiew	70°	1250°	1180°
„ Anorthit vom Vesuv	155° (ca.)	1410°	1255°
„ Leucit vom Vesuv .	150° (ca.)	1440° [1])	1290°

So schwanken, wie Day und Shepherd[2]) zum Vergleich anführen, die Angaben über den Schmelzpunkt des Quarzes zwischen 1200 und 2000 Grad. Diese enorme Unsicherheit in der Schmelzpunktbestimmung ist allerdings nur durch die außerordentliche Trägheit bedingt, mit welcher sich die Quarzmoleküle oberhalb des Schmelzpunktes desorientieren. Day und Shepherd (lc. cit. S. 272) erhitzten äußerst fein gepulverten Quarz auf 1720° (SP. des Platins), d. i. 120° über dem SP. des Tridymits, in welchen sich der Quarz bei 800° umwandelt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die einzelnen Tridymitpartikelchen wohl oberflächlich geschmolzen waren, doch ihre relative Lage zu einander nicht verloren hatten (but no displacement of the grains had taken place). Ähnliche Erscheinungen beobachteten Day und Allen[3]) am Albit und am Mikroklin; sie legten lange dünne Splitter dieser Mineralien (30 × 2 × 1 mm) quer über einen kleinen Platintiegel, erhitzten sie während drei Stunden auf 1225° und fanden, daß sie wohl geschmolzen waren, doch kaum eine Spur einer Durchbiegung zeigten. Durch weitere Untersuchungen, bei welchen aber die Mineralsplitter mit einem Platinstück bei der Höchsttemperatur (1300°) belastet wurden und aus der optischen Analyse ziehen sie den Schluß, daß die Größenordnung der Viskosität des

1) Mit Korrektion zufolge einer späteren Untersuchung von Doelter (Silikatschmelzen, IV. Mitt., Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Bd. CXV, Abt. I., Mai 1906, 20).

2) Arthur L. Day und E. S. Shepherd, The Lime-silica Series of Minerals, American Journal of Science, Vol. XXII, Oktober 1906, 271.

3) Arthur L. Day and E. T. Allen, The Isomorphism and Thermal Properties of the Feldspars, Washington 1905, p. 51. Übersetzt von E. Brauer in Zeitschr. f. phys. Chemie 54, 1906.

geschmolzenen Anteils (Glas) dieselbe ist wie die Starrheit der Kristalle bei diesen Temperaturen (that the order of magnitude of the viscosity of the molten portion (glass) is the same as that of the rigidity of the cristals at these temperatures).

Wie sich die Kurve der inneren Reibung solcher Substanzen, bei welchen sie im Schmelzpunkt sehr groß ist, bei z. B. langsamer stetiger Abkühlung gestalten wird, ist ohne weiteres aus unseren Betrachtungen an Fig. 1 und 2 und der nachstehenden Fig. 3 ersichtlich.

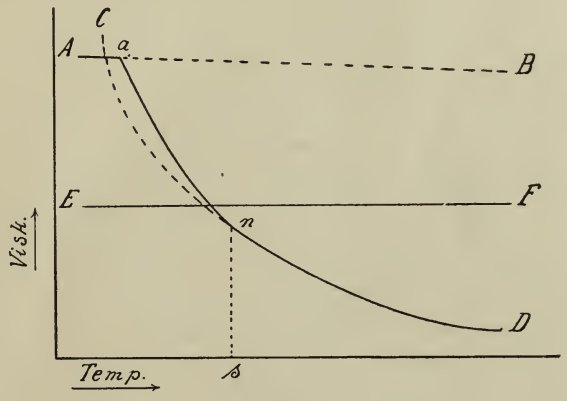


Fig. 3.

Es ist hier erstens die innere Reibung im Schmelzpunkt *s* bereits sehr groß, also ziemlich nahe derjenigen der festen Substanz. Zweitens vollzieht sich die Kristallisation infolge der großen inneren Reibung nur sehr langsam. Die Folge davon ist, daß sich die Kurve der kristallisierenden Substanz nur sehr langsam von der amorphen trennt, die Unstetigkeit im Schmelzpunkt wird praktisch unmerklich werden, wie es die Linie *DnaA* der Figur 3 andeutet. Bei solchen Stoffen dagegen, welche beim Erstarrungspunkt dünnflüssig sind, und bei welchen infolgedessen die Kristallisation (resp. die Schmelzung, denn unsere Betrachtungen lassen sich selbstverständlich auch für den umgekehrten Vorgang anwenden) rasch eintritt, wird die Unstetigkeit als scharfer Knick in der Viskositätskurve hervortreten. Experimentell läßt sich also bei solchen Stoffen, welche eine große innere Reibung im Schmelzpunkt haben,

ein Knickpunkt nicht auffinden. Daß aber eine, wenn noch so geringe, Diskontinuität in der Viskositätskurve hierbei vorhanden ist, steht außer Frage.

Die Temperatur, bei welcher diese Diskontinuität auftritt, ist durch die ausgezeichnete, von Doelter[1]) zuerst angewandte und weiter ausgebaute optische Schmelzpunktbestimmung von Mineralien direkt zu beobachten. Es ist die Temperatur, bei welcher die Kanten der kleinsten Kristallpartikelchen zu schmelzen anfangen und die sich mit hinreichender Genauigkeit bestimmen läßt. Daß dies der Schmelzpunkt (point de destruction du réseau cristallin, Biun) der einfachen Silikate ist, läßt sich mit Sicherheit annehmen. Durch die Untersuchungen von Allen und Day (l. c.) ist nachgewiesen worden, daß solche Silikate, welche selbst bei 20—30 Grad oberhalb ihres Schmelzpunktes noch sehr viskos sind, wie Albit, bei konstanter Temperatur des beginnenden Schmelzens in die isotrope Phase übergehen; allerdings würde sich die Schmelzung erst im Verlauf von Tagen und Wochen, ja Monaten vollziehen. Daß sie nur sehr langsam von den äußersten Kanten nach den inneren Partien der Kriställchen vorschreitet, ist nur durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Silikate und eben durch ihre große Viskosität bedingt. Fangen die Kanten bei einer bestimmten Temperatur gerade zu schmelzen an, so wird bei dieser selben Temperatur der ganze Kristall isotrop werden und man kann nicht umhin, diese Temperatur als den Schmelzpunkt des betr. (einfachen) Minerals anzusehen. Doelter hat hierüber eine andere Auffassung. Er sagt[2]): „Nimmt man den ersten Punkt (Anzeigen des beginnenden Schmelzens) an, so müßte er (Albit), falls man den Körper bei jener Temperatur durch viele Stunden, eventuell Tage, belassen würde, schließlich flüssig werden. Ich glaube aber, daß er bei dieser Temperatur nicht flüssig, wohl aber isotrop wird, ohne seine

---

1) C. Doelter, Über zwei neue elektrische Öfen etc. Zentralbl. f. Min. 1901, 589 und 1902, 426. — Derselbe, Die Silikatschmelzen, IV. Mitteilung. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. in Wien, Bd. CXV, Abt. I, Mai 1906; derselbe, Über die Schmelzpunkte der Silikate, ebenda, Juli 1906.

2) l. c. Mai 1906, 731.

große Viskosität zu verlieren". Doelter versteht hiernach unter flüssig den Zustand geringer innerer Reibung, verlegt also den Schmelzpunkt der stark viskosen und deswegen langsam schmelzenden Mineralien über den „Umwandlungspunkt". Dem widerspricht aber, daß Doelter sich ausdrücklich für die Definition des Schmelzpunktes als des Schnittpunktes der festen und der flüssigen Phase erklärt und[1]) der Ansicht Meyerhoffers[2]), es könnte sich bei Verbindungen, welche infolge der großen inneren Reibung langsam schmelzen, möglicherweise um Doppelsalze handeln, entgegenhält, daß der Quarz auch diese Erscheinung zeigt, Diopsid hingegen, der doch als Doppelsalz aufzufassen wäre, ein kleines „Schmelzintervall" hat.

Ich will, um keine Unklarheiten aufkommen zu lassen, hier die physikalischen Begriffe, wie sie in der Folge angewendet werden, anführen:

1. Schmelzpunkt gleich Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der amorphen und der kristallisierten Phase,
2. Umwandlungspunkt gleich Schnittpunkt der Dampfdruckkurven zweier polymorpher kristallinischer Substanzen.

Einen „Erweichungspunkt", resp. einen „Verflüssigungspunkt", wie ihn Doelter bei den Mineralien der Klasse I (s. S. 13) in der Nähe des „Umwandlungspunktes" annimmt, kann es physikalisch nicht geben, denn da sich die Eigenschaften eines amorphen Körpers, resp. Glases stetig ändern, so gibt es keinen ausgezeichneten Punkt, den man als Erweichungspunkt, resp. Verflüssigungspunkt bezeichnen könnte. Technisch werden allerdings solche Bezeichnungen einigen Wert haben für einen ganz bestimmten willkürlichen Flüssigkeitsgrad. Ferner sind die Begriffe flüssig, fest usw. bei der Diskussion prinzipieller Fragen ganz unbrauchbar, wie schon aus ihrem ganz undefinierten Charakter ersichtlich ist. Prinzipiell kann nur unterschieden werden zwischen kristallinisch-

1) l. c. Bd. CXIV, Abt. I, Juni 1905, 21.
2) Zeitschr. f. Kristallographie, 1904, 39.

anisotrop und amorph-isotrop. Sowohl der eine als auch der andere Zustand kann fest, weich oder flüssig sein.

Wenn eine chemisch einheitliche Substanz vorliegt, sind die beiden Formen nur im Schmelzpunkt dieser Substanz, d. h. nur bei einer Temperatur im Gleichgewicht; unterhalb kann nur die eine, oberhalb nur die andere Form bestehen. Bei Gemengen und Mischkristallen kann amorph-isotrop und kristallisiert-anisotrop in einem ganz bestimmten, durch die Zusammensetzung gegebenen Intervall, dem Schmelzintervall, bestehen. Über die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Gleichgewichtslage einstellt, d. h. mit welcher die amorphe in die kristallisierte Phase, resp. umgekehrt übergeht, sagt die Phasenregel nichts aus. Sie kann sehr groß und, wie wir gesehen haben, auch sehr klein sein und wird von vielen Nebenumständen abhängen. Ebensowenig sagt die Phasenregel oder irgend ein anderes physikalisches Gesetz etwas über den Härtezustand, resp. den Viskositätsgrad der beiden Formen im Schmelzpunkt irgend etwas aus. Die amorphe Phase kann glashart, weich oder dünnflüssig sein und ebenso ist dies für die kristallisierte Phase möglich.

C. Die Fragestellung.

Bevor ich zur Beschreibung der Versuche schreite, sollen die Fragen präzisiert werden, die durch die vorliegenden Untersuchungen entschieden werden sollten.

Es sollte erstens festgestellt werden, welchen Einfluß die einzelnen basischen und sauren Komponenten, welche hauptsächlich die Silikatschmelzen zusammensetzen, also SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, auf die Viskosität der Schmelze ausüben. Da es sich hier nur um relative Werte handelt, so mußte von der Viskosität einer bestimmten Schmelze ausgegangen werden. Ich entschied mich für Na_2SiO_3 als Ausgangssubstanz.

Zweitens sollte, wenn möglich, bestimmt werden, ob sich die Viskosität einer Schmelze in gewissen Grenzen als Mittel aus den Viskositäten der Komponenten zusammensetzt,

sodaß nach Kenntnis der für jede Substanz gültigen Faktoren, die Viskosität jeder Schmelze von bekannter Zusammensetzung sich bis zu einem gewissen Grade würde berechnen lassen.

Es sollte drittens untersucht werden, ob zwischen der Viskosität einer Schmelze und ihrem Schmelzpunkt irgend welche Beziehungen vorhanden sind.

Die Angaben mehrerer Forscher (s. u.), daß z. B. MgO die Dünnflüssigkeit, Na_2O dagegen die Steifflüssigkeit befördere, sind ungenau. Soll man sich danach vorstellen, daß man in einer Schmelze, deren Flüssigkeitsgrad bekannt ist, eine (welche?) Komponente ganz oder teilweise durch MgO, resp. Na_2O ersetzt und nun den Flüssigkeitsgrad der neuen Schmelze mit der ursprünglichen vergleicht, oder soll durch obige Angabe ausgedrückt werden, daß der Zusatz von MgO, resp. Na_2O zur ursprünglichen Schmelze deren Flüssigkeitsgrad erniedrigt, resp. erhöht? Abgesehen von dieser Unsicherheit ist im ersten Fall der Einfluß der Konponenten durchaus nicht immer einseitig, denn der Zusatz von CaO z. B. kann, während Na_2O bei zwei Schmelzen nur in einer Richtung wirkt, bei der einen den Flüssigkeitsgrad erhöhen, bei einer anderen hingegen erniedrigen. Im zweiten Fall können dieselben Erscheinungen auftreten; hier spielen die Mengen- und Löslichkeitsverhältnisse eine entscheidende Rolle. Betrachten wir z. B. den Einfluß von CaO auf eine Natronsilikatschmelze von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$. Ein Zusatz von 1 Aeq. CaO erhöht, wie die Versuche zeigen, die Viskosität (die Schmelze hat nun die Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3$). Ein weiterer Zusatz von 1 Aeq. CaO soll nach J. H. L. Vogt[1]) die Viskosität wieder etwas erniedrigen.

A. Lagorio dürfte in seiner Arbeit über die Natur der Glasbasis den Kernpunkt der Sache getroffen haben, wenn er sagt[2]): „Die Anschauung, daß das saure Magma stets schwerer schmelzbar, also auch zäher, das basische dünnflüssiger sein müsse, ist nicht richtig. Es hängt dies wesentlich von der

[1]) J. H. L. Vogt, Die Silikatschmelzen, II, 161 ff.

[2]) A. Lagorio, Über die Natur der Glasbasis und der Kristallisationsvorgänge im eruptiven Magma, Tscherm. min. Mitteil. 8, 1886, 511, Anm. 2.

Natur der mit der Kieselsäure verbundenen Basen ab. So ist die Glasbasis immer leichter schmelzbar, als das ganze Gestein und doch ist sie fast durchgängig saurer als dieses. Basalt und saures Obsidianmagma sind strengflüssig."

Über den Flüssigkeitsgrad verschiedener Mineralien und Gesteine hat C. Doelter[1]) einige Angaben bei seinen Untersuchungen über die Dichte des festen und des flüssigen Magmas gemacht:

Melanit von Frascati ist bei 940—950° ganz flüssig,

Augit von Arendal ist bei ca. 1150—1160° vollkommen flüssig,

Spodumen von Norwich wurde nicht dünnflüssig genug, um Messungen vornehmen zu können,

Limburgit von Sasbach war bei 1080—1120° vollkommen flüssig,

Vesuv-Lava vom Jahre 1858 bei ca. 1080° dünnflüssig,

Aetna-Lava von Tre Castagne bei ca. 990° und bei 1030° dünnflüssig,

Leucitit vom Capo di Bove wird trotz höherer Temperatur (1200°) nicht so flüssig wie die ersteren Gesteine,

Phonolith vom Brüxer Schloßberg und Obsidian von Lipari konnten nicht auf den für die Versuche erforderlichen Grad von Dünnflüssigkeit gebracht werden.

An anderer Stelle gibt C. Doelter[2]) den Flüssigkeitsgrad verschiedener Gesteine und zweier Mineralien (Augit und Nephelin) in fünf Abstufungen an:

---

1) C. Doelter, Über die Dichte des festen und des flüssigen Magmas, N. Jahrb. 1901, II. 151.

2) C. Doelter, Die chemische Zusammensetzung und die Genesis der Monzoni-Gesteine, Tscherm. min. Mitt., N. F. 21, 1902, 217. — Leider gibt C. Doelter nicht an, nach welcher Methode und bei welchen Temperaturen er den Flüssigkeitsgrad der angeführten Schmelzen bestimmt hat. Es scheint hierbei der mehr oder weniger große Abstand der Temperatur eines bestimmten Flüssigkeitsgrades (der „technische Schmelzpunkt") von einer bestimmten niedrigeren Temperatur für die Zuweisung der Schmelze in eine der obigen fünf Flüssigkeitsgrade maßgebend gewesen zu sein. Vergl. auch C. Doelter, Über die Bestimmung der Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen, Tscherm. min. Mitt. 20, 1901, 210—232 und derselbe, Neue Bestimmungen von Schmelzpunkten, ebenda, 21, 1902, 23—30.

1. vollkommen flüssig: Limburgit, Augit, Plagioklas-Basalt, Diabas;
2. dünnflüssig: Leucitlaven, Tephrite, Leucitite, Gabbro, basischer Monzonit;
3. nicht mehr vollkommen dünnflüssig: Nephelinit, Nephelinbasalt, Diorit, Syenit, Monzonit;
4. zäh: Nephelin, Syenit, Phonolith;
5. ganz zäh: Granit, Obsidian, Rhyolith.

Über die innere Reibung von Gläsern hat O. Schott[1]) einige interessante Versuche gemacht. Er bestimmte die niedrigste Temperatur, bei welcher noch eine Verschiebung der kleinsten Teilchen möglich, d. h. der erste Beginn des Erweichens zu konstatieren ist. Als Maßstab dienten ihm stark gespannte Stäbe, welche zwischen zwei Nicols, je nach der Größe der Spannung, eine Anzahl ähnlicher farbiger Ringe wie die optisch einaxigen Kristalle gaben. Versuche wurden an Gläsern folgender Zusammensetzung gemacht:

Gew. Kronglas 682		Gew. Flintglas 672	
K_2O	16,00	PbO	47,30
Na_2O	6,00	K_2O	8,00
CaO	5,10	Na_2O	0,50
PbO	3,00	As_2O_3	0,30
B_2O_3	2,50	MnO	0,07
As_2O_5	0,40	SiO_2	43,83
MnO	0,10		
SiO_2	66,90		

Jenaer Norm.-Therm.-Glas		Borosil. Kron 792	
Na_2O	14,00	K_2O	10,50
ZnO	7,00	Na_2O	9,00
CaO	7,00	ZnO	2,30
B_2O_3	2,00	B_2O_3	8,50
Al_2O_3	2,50	As_2O_5	0,30
MnO	0,20	*Braunstein*	0,06
SiO_2	67,30	SiO_2	69,34

1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1891, 330.

Borosilikat-Thermometer-Glas 59^{III}

Na_2O	11,00
Al_2O_3	5,00
B_2O_3	12,00
MnO	0,05
SiO_2	71,95

Die Temperaturen, bei welchen eine Abnahme der Ringe konstatiert wurde, waren

für Kronglas 682	400—410°
„ Flintglas 672	450—460°
„ Borosilikat Kron 792 . . .	400—410°
„ Jenaer Norm.-Therm.-Glas . .	400—410°
„ Borosil.-Therm.-Glas 59^{III} . .	430—440°

Über den Einfluß der gewöhnlichen glasbildenden Komponenten sind nur spärliche Angaben vorhanden. J. H. L. Vogt[1]) faßt auf Grund der an technischen Schlacken und Glasflüssen gemachten Beobachtungen der verschiedenen „Basen“ und „Säuren“ deren Einfluß folgendermaßen zusammen: „Die Viskosität steigt mit dem SiO_2-Gehalt, gleichgültig, welche Basen, überwiegend CaO, FeO oder MgO jede für sich oder beinahe für sich, oder Gemische dieser nebst Al_2O_3 und Alkali, vorhanden sind, und zwar nimmt die Steifflüssigkeit ziemlich schnell zu, wenn die Aziditätsgrenze 2,5-3-Silikat (etwa 58—60 % SiO_2 entsprechend) überschritten wird. Andererseits wird die Dünnflüssigkeit sehr stark durch FeO, weiter auch durch MnO und PbO befördert; MgO wirkt in derselben Richtung, jedoch nicht mit derselben hohen Intensität wie FeO; CaO und Na_2O üben keinen markierten Einfluß aus, doch tragen sie wahrscheinlich alle beide, jedenfalls der Kalk, zur Beförderung der Dünnflüssigkeit bei; dagegen verursachen schon mäßig bedeutende K_2O-Gehalte in mittel und stark sauren Schmelzflüssen eine bemerkenswerte Steifflüssigkeit. Kleine Al_2O_3-Gehalte zeigen keine hervortretenden Äußerungen; hohe Al_2O_3-Gehalte dagegen bewirken in mäßig und stark sauren

1) J. H. L. Vogt, Bildung von Erzlagerstätten durch Differentiationsprozesse in basischen Eruptivmagmen. Zeitschr. f. prakt. Geolog. 1893, 273.

Schmelzflüssen eine beträchtliche Steifflüssigkeit, während basische, gleichzeitig $(Ca, Mg)O$- und Al_2O_3-reiche Schlacken ziemlich dünnflüssig sind“ [1]).

Nach A. Lagorio [2]) sind Gläser von höherem Alkaligehalt leichtflüssiger, weicher und leichter zersetzbar, Gläser von höherem Kalkgehalt strengflüssig, aber leichter entglasbar; nach C. Doelter [3]) begünstigen FeO, MnO, in geringerem Grade MgO und CaO die Dünnflüssigkeit, K_2O und Na_2O wirken gegenteilig, SiO_2, auch Al_2O_3 in größeren Mengen bewirkt Viskosität. Day und Allen [4]) erwähnen, daß eine Schmelze von Albit und Magnetit im Verhältnis 10:1 noch sehr dünnflüssig ist. Demnach scheint Fe_3O_4 die Viskosität bedeutend zu verringern.

Die kristallisationsbefördernde Wirkung der sog. Mineralisatoren (über deren Einfluß unter Druck S. 6 f. schon Erwähnung getan wurde) erklärt Doelter [5]) damit, daß sie außer einer beträchtlichen Schmelzpunktserniedrigung usw. bei gewöhnlichem Druck eine Erniedrigung der Viskosität in der betreffenden Schmelze verursachen.

D. Experimenteller Teil.

I. Begriff und Bestimmung der inneren Reibung.

Der Koeffizient der inneren Reibung ist gleich derjenigen Kraft, welche erforderlich ist, zwei Schichten, deren Größe gleich der Flächeneinheit ist, in der Zeiteinheit um ebensoviel an einander zu verschieben, als ihre Entfernung beträgt. Man

---

1) Vergl. auch J. H. L. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen II, das Kapitel: Über die Beziehung zwischen Viskosität, Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallgröße.

2) l. c. 500.

3) C. Doelter, Phys.-chem. Mineralogie, Leipzig 1905, 109.

4) l. c. 45.

5) l. c. 115 ff.

bezeichnet ihn mit η und setzt η für Wasser = 1. „Für[1]) die experimentelle Bestimmung der inneren Reibung sind mehrere Methoden in Vorschlag gebracht und angewendet worden; sie beruhen entweder darauf, daß man in einer Flüssigkeit, welche ihrer Hauptmasse nach ruht, einen festen Körper bewegt, oder daß man die Flüssigkeit an einem ruhenden Körper sich bewegen läßt. In beiden Fällen wird die Untersuchung wesentlich vereinfacht, wenn die Flüssigkeit den festen Körper benetzt und dadurch zu der Annahme berechtigt, daß die unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht sich in demselben Bewegungszustand befindet, wie der feste Körper". Diese Bedingung ist bei den Silikatenschmelzen vorhanden. Bei Flüssigkeiten, welche bei Zimmertemperatur leicht beweglich sind, wird der Koeffizient der inneren Reibung durch ihre Ausflußzeit aus engen Röhren bestimmt. Bei den Silikatschmelzen, welche durchschnittlich erst bei 1100—1300° und noch höher so dünnflüssig sind, daß eine exakte Messung möglich ist, ist es vorzuziehen, einen festen Körper in der ruhenden Flüssigkeit durch eine konstante Kraft über eine Längeneinheit zu bewegen, und man erhält in der hierzu erforderlichen Zeit ein (relatives) Maß der Viskosität bei der betr. Temperatur. Man kann selbstverständlich auch den Körper durch eine konstante Kraft während einer Zeiteinheit bewegen und die durchlaufenen Strecken als Maß für die Viskosität bestimmen. Man wird sich für diejenige Methode entscheiden, welche unter den gegebenen Versuchsbedingungen die kleineren Beobachtungsfehler bedingt[2]).

---

1) W. Ostwald, Stöchiometrie, 2. Aufl. 1903, 544.

2) Coulomb ließ einen Rotationskörper innerhalb einer Flüssigkeit drehende Schwingungen um seine Achse ausführen. Aus der Abnahme der Schwingungsamplitude unter dem Einfluß der Reibung läßt sich diese berechnen.

Eine andere Untersuchungsmethode beruht darauf, daß man eine Kugel in einer Flüssigkeit fallen läßt, vorausgesetzt, daß eine Gleitung der Flüssigkeit an der Kugel nicht stattfindet. Aus der Formel $v = \frac{2}{g} \pi a^2 \frac{\delta - \varrho}{\eta}$, in welcher v die Fallgeschwindigkeit der Kugel in cm pro Sek., η die innere Reibung in g cm sek., a der Radius der fallenden Kugel, δ ihr spezifisches Gewicht, ϱ das der Flüssigkeit und g die Gravitationskonstante ist, läßt sich η berechnen.

Beide Methoden sind für den vorliegenden Zweck zu kompliziert.

II. Die Versuchsanordnung.

Die Anordnung meiner Untersuchungsmethode schließt sich im großen und ganzen an die von G. Tammann[1]) angegebene an.

An einem an der Zimmerdecke befestigten starken eisernen Träger T (Taf. I) sind in passender Entfernung von einander der Wagebalken W und die Arretierung A angebracht. K_1, K_2, K_3 sind Klemmen, durch welche vermittels der Schrauben S_1, S_2, S_3 W und A fest an den Träger T angezogen werden können. Auf dem einen Arm des Wagebalkens sitzt der Reiter R_1 auf, welcher durch Auflegen von Sand auf das Schälchen L so schwer gemacht ist, daß er den am anderen Arm in gleicher Entfernung vom Balkenmittelpunkt angehängten, mit einander verbundenen Stücken R, g, z, v, p das Gleichgewicht hält. R ist ein Messingrähmchen, dessen unterer Teil durch die Schraube s gegen den oberen Teil verstellbar ist. In der Richtung der Schraubenachse befindet sich im unteren Rähmchenstück eine 1,1 mm weite Durchbohrung, durch welche der ca. 1 m lange Glasfaden g geht. Er wird an seinem oberen knopfförmig verdickten Ende vom Rähmchen getragen. Der untere Teil von g geht erst durch das zylindrische, 1 cm hohe Messingstück z, an welchem ein ca. 3 cm langer Zeiger befestigt ist, und durch das Verbindungsstück v, welches direkt auf dem unteren, ebenfalls knopfförmig verdickten Ende von g aufsitzt. Durch den Stift t wird die Verbindung mit dem Platinstab p (90% Platin, 10% Iridium) hergestellt, durch dessen obere Öse der Stift t gesteckt wird. Damit sich die Öse nicht seitlich verschieben kann, ist der Stift in der Mitte ringsum schwach gerillt. Der Platinstab ist in allen seinen Teilen rund, der obere 20 cm lange Teil ist 2 mm stark und glatt, der untere 5 cm lange Teil 5 mm stark und mattiert. Dieser taucht in die Schmelze ein. Durch sukzessives Entfernen des im Reiterschälchen L befindlichen Sandes und durch Stellen vermittels der Rähmchenschraube s wurde es in

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, XXVIII, 22, 1899 und G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, 160.

jedem Fall erreicht, daß der Platinstab in der Gleichgewichtslage des Wagebalkens bei der Höchsttemperatur (1360°) genau 4 cm tief in die Schmelze eintauchte. Hierdurch war die reibende Oberfläche bei jedem Versuch konstant und der Einfluß des Auftriebs nach Möglichkeit ausgeschaltet.

Wird auf L ein Übergewicht aufgelegt, so wird der Stab aus der Schmelze gezogen. Denken wir uns letztere (Fig. 4) aus lauter gleich hohen in einander gestellten Hohl-Zylindern von sehr kleiner Wandstärke bestehend und verlegen wir ihre gemeinschaftliche Achse in die Stabachse, machen wir ferner die Annahme, daß der dem Stab unmittelbar benachbarte Zylinder mit diesem fest verbunden ist (ihn vollkommen benetzt), die anderen Zylinder unter sich aber mit einer Kraft η (s. o.) pro Zeit- und Flächeneinheit gegeneinander in der Richtung der gemeinschaftlichen Achse verschoben werden können, so werden sich, wenn der Stab in t Sekunden um l cm gehoben wird, die Zylinder infolge ihrer eigenen Schwere so übereinander schieben, daß der innerste ebenfalls um l gehoben wird, der nächste um $l - \Delta_1$, der nächste um $l - \Delta_2$ u. s. f., wobei sich Δ mit wachsender Entfernung von der gemeinschaftlichen Achse nach der Peripherie immer mehr dem Wert von l nähert. Ist $\Delta = l$ im Abstand ϱ, so wird der Zylinder mit dem Radius ϱ nach Verlauf von t Sekunden gerade seine Bewegung anfangen. ϱ, resp. das Volumen der herausgehobenen Substanz hängt nun offenbar nur von η ab, denn wird der Stab in derselben Zeit um dieselbe Strecke aus einer zweiten Substanz gezogen, welche das gleiche spezifische Gewicht, aber einen geringeren Wert für η hat, so findet das Abfließen der Zylinder viel schneller statt, d. h. ϱ oder das Gewicht der am Stabe haftenden Substanz ist in den entsprechenden Zeitmomenten im zweiten Fall kleiner. Lassen wir aber den Stab durch dieselbe Kraft (das gleiche Übergewicht) aus der Schmelze ziehen, so wird wegen des schnelleren Abfließens der Flüssigkeitszylinder eine bestimmte Gewichtsmenge der zweiten Substanz erst durch ein entsprechend

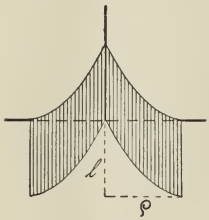


Fig. 4.

höheres Emporziehen des Stabes an ihm haften, d. h. seine Verzögerung ist eine geringere oder der Stab wird in kürzerer Zeit um l cm gehoben[1]). Da die spezifischen Gewichte der Gläser im allgemeinen wenig von einander differieren (s. G. durchschnittlich 2,6), so wurde es nicht mit in Rechnung gezogen und die Viskositäten als direkt proportional den zum Emporziehen des Stabes erforderlichen Zeiträumen angenommen.

Die Messungen wurden wie folgt vorgenommen. Befand sich der Balken, resp. der Platinstab in der Ruhelage (s. o.), so wurde der Sperrhebel S (s. Taf. I) so weit herabgezogen, bis ihn der Sperrhaken H gegen den Zug von G festhielt. Auf das Schälchen L wurde ein Übergewicht (3 g) aufgelegt und das mit Wasser gefüllte Reagensrohr N so gegen den Zeiger z gestellt, daß dessen Spitze mit dem Nullpunkt einer auf dem Rohr aufgezeichneten Millimetereinteilung koinzidierte. Ein in gleicher Höhe und ca. 3 m davon entferntes Fernrohr gestattete ein genaues Einstellen. Im gegebenen Augenblick wurde der Sperrhaken zurückgezogen[2]), gleichzeitig wurden Fünftelsekunden gezählt[3]) und dabei der Durchgang des Zeigers über eine obere Marke (3 cm) beobachtet. Die Zahl der bis dahin verstrichenen Fünftelsekunden wurde also als direktes Maß für die Viskosität angenommen.

Auf diese Weise wurde die Viskosität bei der Höchsttemperatur mehrere Male gemessen und das Mittel aus den erhaltenen Zahlen berechnet. Bei sehr dünnflüssigen Schmelzen ist die Geschwindigkeit des Stabes so groß (größte beobachtete Geschwindigkeit pro 3 cm $^2/_5$ Sek.), daß etwaige Abweichungen

---

1) In Wirklichkeit sind die durch das Emporziehen des Stabes aus der Schmelze verursachten Strömungen in dieser natürlich viel komplizierter, als sie oben der Einfachheit wegen angegeben worden sind.

2) Um mich beim Beginn der Bewegung vom Zurückziehen des Sperrhakens unabhängig zu machen, verband ich ihn durch eine Schnur mit einem Eimerchen, in welches ich 15 Sek. vor jeder Messung aus einem darüber befindlichen Trichter Sand laufen ließ. Nach 15 Sek. war das Eimerchen so belastet, daß der Sperrhaken den Hebel S freigab und sich das System in Bewegung setzte.

3) Beim Zählen richtete ich mich nach dem Ticken einer Taschenuhr, die 300 mal in der Minute tickte.

sich der Beobachtung entziehen. Bei etwas viskoseren Substanzen ($^{20}/_{5}$ Sek.) weichen die Zahlen selten mehr als um zwei bis drei Einheiten von einander ab, bei noch viskoseren Substanzen ($^{50}/_{5}$ Sek.) erreichen die Abweichungen allerdings gelegentlich gegen 10 Einheiten. Alle über 50 liegenden Werte wurden (mit einigen Ausnahmen, s. w. u.) nicht in Rechnung gezogen. Das Optimum der Beobachtung liegt also daher zwischen 10 und 20.

Um die Viskosität für niedrigere Temperaturen zu erhalten, wurden die Ofenflammen[1]) abgedreht und von diesem Augenblick an die Messungen alle $1^{1}/_{4}$ Minuten vorgenommen. Wie Vorversuche zeigten, ist es notwendig, den Stab mit der daran haftenden Substanz ca. 1 Minute zwischen je zwei Messungen im Hauptteil der Schmelze zu belassen, damit sich die Temperaturunterschiede der Schmelze am Stabe einerseits und des Hauptteils andererseits möglichst wieder ausgleichen. Selbst wenig (ca. 2 cm) oberhalb der Schmelze nämlich kühlt sich der Ofenraum, wie eine Reihe von Temperaturmessungen zeigten, wesentlich schneller ab als die Schmelze. Diese ihrerseits hat während der Abkühlung in den verschiedenen Zonen, naturgemäß aber an der Oberfläche, verschiedene Temperaturen. Da nun die den Stab umgebende Schmelze in der Ruhelage schon in den verschiedenen Höhen und Abständen von der Stabachse verschiedene Temperaturen hat und außerdem noch ein gewisser Anteil in einen sich schneller abkühlenden Raum gebracht wird (wodurch natürlich der Wert von η geändert wird), so wäre es ganz falsch, wollte man zwecks Aufstellung der Viskositätskurve nur die Temperatur einer einzigen Stelle (etwa 2 cm unterhalb der Oberflächenmitte) durch direktes Eintauchen der Pyrometerlötstelle messen und die, die Resultate stark beeinflussenden Temperaturen der angrenzenden

---

1) Die Substanzen wurden in einem Segerschen Gasofen für Laboratorien geschmolzen. Er hat den Vorteil, größere Mengen in $1-2^{1}/_{2}$ Stunden auf ca. 1350—1400° zu erhitzen. Durchschnittlich stieg die Temperatur nach $1^{1}/_{2}$—2 Std. auf 1360°, selten wurde diese Temperatur nicht erreicht, mehrere Male ging sie über 1360° hinaus. Aus den Kurventabellen ist die jeweilige Anfangstemperatur der Schmelzen zu ersehen.

Zonen, namentlich aber die des Ofenraums bis zu 3—4 cm oberhalb der Schmelze unberücksichtigt lassen. Man müßte aus den gleichzeitigen Temperaturangaben mehrerer Pyrometer, deren Lötstellen sich an passenden Stellen befinden, ein mittleres Temperaturgefälle berechnen, um die nach bestimmten Zeiträumen erhaltenen Werte der Viskosität miteinander vergleichen zu können. Durch eine einfache Anordnung glaube ich es erreicht zu haben, daß die Lötstelle eines einzigen Pyrometers von den verschiedenen Temperaturen so beeinflußt wird, daß seine Angaben direkt als mittleres Temperaturgefälle verwertet werden können (Taf. II).

Es sind *a* zwei dünne Porzellanröhren, welche die Pyrometerdrähte gegeneinander isolieren, *p* eine 5 cm hohe Platiniridiumhülse von ca. 1,2 cm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke. Sie ist ca. 0,5 cm hoch mit eingestampfter Magnesia gefüllt. Auf dem Pulver steht die dünne glasierte Porzellanröhre *b* von ca. 1 cm äußerem Durchmesser. Die obere Öffnung wird durch ein doppelt durchbohrtes Asbestscheibchen verschlossen. Etwas unterhalb des Hülsenrandes sind zwei Platiniridiumstielchen angelötet. An ihnen wird das Ganze durch zwei starke Platindrähte und durch die Gabel *g* an der Eisenstange *E* aufgehängt. Auf den Stielchen ruht endlich eine äußere Porzellanröhre *c* von 1,9 cm lichter Weite und 3 mm Wandstärke. Trägt man dafür Sorge, daß die Hülse bei jeder Temperaturmessung stets gleich tief (4 cm) in die Schmelze eintaucht, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Lötstelle von folgenden drei Temperaturgebieten beeinflußt wird (s. Taf. II): erstens von T_1, der heißesten Stelle in der Schmelze: die große Wärmeleitungsfähigkeit des Platins gestattet einen schnellen Temperamenturaustausch; zweitens von T_2: die Zone dieser Temperatur wirkt auf den größeren Teil der Hülsenoberfläche; drittens von T_3, der Temperatur des Ofenraums: durch die innere und die äußere Porzellanröhre. Zwischen beiden Röhren strömt in der Pfeilrichtung ein permanenter Luftzug, von dessen Stärke die Abkühlungsgeschwindigkeit im Ofenraum abhängig ist. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß durch diesen Luftzug die Temperatur der beiden Porzellan-

röhren ständig reguliert wird. Durch drei Messungen, bei welchen sich die Lötstelle direkt in den Temperaturgebieten T_1, T_2, T_3 befand, und durch eine vierte Messung mit der oben beschriebenen Anordnung des Pyrometers wurden folgende vier Kurven erhalten (s. Fig. 5):

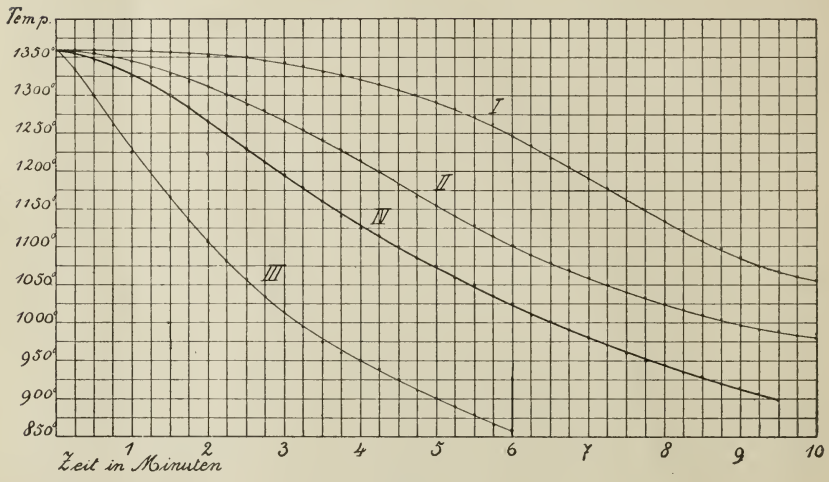


Fig. 5.

I: Temperatur-Gefälle im Gebiet T_1
II: „ „ „ T_2
III: „ „ „ T_3
IV: Mittleres Temperatur-Gefälle.

Das „mittlere Temperaturgefälle" liegt zwischen II und III. Vergegenwärtigt man sich die oben gegebenen Einzelheiten über die bei der Viskositätsmessung eintretenden Verhältnisse, so wird man zugeben müssen, daß das so gefundene „mittlere Temperaturgefälle" den Ansprüchen, welche bei vorliegenden Untersuchungen an die Genauigkeit der Temperatur-Messung gestellt werden konnten, genügt.

Ein Beweis, daß selbst geringe Wärmemengen auf das Pyrometer in obiger Anordnung einwirken, ist das deutliche Unstetigwerden der Temperaturkurve bei gut kristallisierenden Substanzen während der Erstarrung.

Durch die zwei Röhren *b* und *c* wird übrigens das Pyrometer recht gut vor den schädlichen Einwirkungen der Flammengase

geschützt. Der vorhandene Luftzug führt etwaig zwischen beide Röhren eingedrungene Flammengase sofort wieder ab, sodaß nur ein verhältnismäßig geringer Teil zwischen Hülse und inneres Rohr gelangt. Dort werden die Gase durch die innere glasierte Röhre am weiteren Eindringen gehindert.

Nach Bestimmung des Temperaturgefälles wurde das Pyrometer herausgehoben, die Ofenöffnung verschlossen und die Substanz wieder auf die Anfangstemperatur gebracht, worauf mit der Viskositätsmessung begonnen wurde (s. o.). Es ist anzunehmen, daß nach einer halben Stunde (so lange dauerte es durchschnittlich, bis die Substanz wieder auf die Anfangstemperatur gebracht war) T_1, T_2 und T_3 bei der zweiten Abkühlung in den entsprechenden Zeitmomenten nicht wesentlich von einander abwichen, denn bis zur ersten Schmelzung der Substanzen verstrichen meist ca. zwei Stunden, also Zeit genug, um alle Teile des Ofens gründlich zu durchwärmen. Selbstverständlich wurden störende Luftströmungen, durch offene Fenster usw., vermieden, ebenso Messungen an stark windigen Tagen, an welchen die Luftströmung im Abzugskanal zu unregelmäßig wurde[1]).

Aus der Zeit-Temperatur-Kurve und aus der Zeit-Viskositätskurve wurde die Viskositäts-Temperatur-Kurve berechnet und konstruiert.

Einige Schwierigkeiten verursachte die Wahl der Schmelztiegel. Für die vorliegenden Untersuchungen kamen nur solche in Betracht, welche geräumig genug waren, um größere Mengen Substanz (ca. 500 g) aufzunehmen. Platiniridiumtiegel[2]) von solchen Dimensionen und entsprechender Wandstärke sind zu kostspielig. Graphittiegel mit Chamottebekleidung erwiesen sich als unbrauchbar, weil die Schmelze durch herabfallende

---

1) Dieser Übelstand hätte leicht durch Öffnen von Türen im Ofenrohr und im Abzugskanal beseitigt werden können, denn dann hätte der Luftzug bei der Abkühlung nicht den Umweg durch den Ofen zu nehmen brauchen. Dann aber wäre die Abkühlung der Substanz so langsam vor sich gegangen, daß sie in den meisten Fällen kristallisiert wäre, wie ich mich bei den Voruntersuchungen überzeugte.

1) Platintiegel werden durch Silikatschmelzen und durch die Flammengase zu stark angegriffen.

Graphitteilchen verunreinigt wurde. Chamottetiegel sind meist ziemlich eisenhaltig. Ich entschied mich für unglasierte Porzellantiegel von 6 cm oberer Weite und 8 cm Höhe (von W. Haldenwanger, Charlottenburg). Sie erweichen erst oberhalb 1420° und sind gegen chemische Einwirkungen der hier in Betracht kommenden Silikatschmelzen genügend widerstandsfähig. Wenn es sich bei Prüfung mit unbewaffnetem Auge herausstellte, daß die Tiegelwände durch die Schmelze angegriffen waren, so wurde der Versuch zwecks Berechnung der Viskositätskurve nicht berücksichtigt.

Um eine möglichst gleichmäßige Abkühlung der Schmelze zu erhalten, wurde der Tiegel in einen zweiten gestellt (7 cm hoch, 8 cm obere Weite) und der Zwischenraum mit Quarzpulver ausgefüllt.

Der Innentiegel wurde durch das Ofenloch mit dem zu schmelzenden Material solange beschickt, bis die durch Rühren mit einem Platinstab möglichst homogen nnd blasenfrei gemachte Schmelze 5 cm hoch im Tiegel stand.

Als Ausgangsmaterial diente SiO_2, $Al(HO)_3$, Fe_2O_3, $FeCO_3$, $CaCO_3$, MgO, Na_2CO_3, K_2CO_3, $B(HO)_3$, Na_2WO_4 in genügender Reinheit. Für die Schmelzpunktsbestimmungen wurde nur chemisch reines Material verwandt.

III. Berechnung der Viskosität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

L. Graetz[1]) hat versucht, die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur durch eine Formel wiederzugeben. Indem er die Reibungsgröße als eine kontinuierliche Funktion der Temperatur ansieht, welche bei einer bestimmten niedrigen Temperatur unendlich groß wird und bei der kritischen Temperatur mit dem Aufhören des Flüssigkeitszustandes verschwindet, gelangt er zu der Formel:

$$\eta_t = A \frac{t_0 - t}{t - t_1};$$

1) Wied. Annal. 24, 25. 1888.

in derselben ist t_0 die kritische Temperatur, t_1 die (unbekannte) Temperatur, bei welcher die innere Reibung unendlich wird, und t die Versuchstemperatur.

Die Formel stimmt nicht in gewissen Grenzen für Alkohole und Äther, dagegen mit hinreichender Genauigkeit für andere Reihen organischer Substanzen [1]).

Es soll hier der Versuch gemacht werden, die Viskositätsänderung der Silikatschmelzen mit der Temperatur durch eine Formel wiederzugeben, da hierdurch ein guter Anhaltspunkt für die Reproduzierbarkeit und für die Genauigkeit der Versuchsmethode gegeben wird. Zu diesem Zwecke wurde die Graetzsche Formel etwas abgeändert.

Über die kritische Temperatur der Silikatschmelzen ist z. Z. noch nichts bekannt. Wir gehen aber sicher nicht fehl, wenn wir sie als sehr hoch annehmen, jedenfalls ist sie so hoch, daß in obiger Formel der Zähler $A \cdot t_0 - t$ für das Intervall der Versuchstemperaturen 1350° bis durchschnittlich 1100°, also für eine Differenz von rund 250° gegenüber 4000°—6000° als annähernd konstant gelten kann. Ferner ist zweifellos keine Berechtigung vorhanden, eine Temperatur anzunehmen, bei der die innere Reibung unendlich wird, denn sie wird bei allen Temperaturen einen noch sehr hohen Wert beibehalten. Wir wollen daher diesen Wert von t_1 aus der Graetzschen Formel durch eine empirisch gefundene Konstante ersetzen und gelangen zu der Formel:

$$\eta = \frac{K}{t - C} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

wo K ebenfalls eine empirisch aus zwei Messungen zu bestimmende Konstante ist.

Der so erhaltene Wert C sagt in unserem speziellen Fall aus, daß der Stab bei der Temperatur $t_1 = C$ unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht mehr in der Schmelze bewegt werden kann, und nicht etwa, daß die Schmelze bei dieser Temperatur absolut starr ist. Durch die sehr empfind-

1) Vergl. W. Ostwald, Stöchiometrie, 2. Aufl. 1903, 557.

liche Untersuchungsmethode von O. Schott (s. o.) wurde konstatiert, daß bei den untersuchten Gläsern die Teilchen bei 350°—400° eine meßbare Verschiebung erleiden. Bei den vorliegenden Untersuchungen hätte, wenn überhaupt ausführbar, das den Stab bewegende Übergewicht außerordentlich groß genommen werden müssen, um bei 400° noch eine Bewegung zu verursachen. Da es aber zweckmäßig nur zu 3 g genommen wurde, so liegt die Temperatur, bei welcher keine Bewegung mehr stattfindet, naturgemäß viel höher.

Bezeichnen wir die Größe der Viskosität einer Schmelze bei 1275° und 1200° mit η_1 und η_2, so erhalten wir:

$$K = \eta_1 (1275 - C)$$

und aus der allgemeinen Formel 1)

$$\eta_2 = \frac{\eta_1 (1275 - C)}{1200 - C}$$

$$C = \frac{\eta_2 \cdot 1200 - \eta_1 \cdot 1275}{\eta_2 - \eta_1}.$$

Gefunden wurde z. B. für eine Schmelze von der Zusammensetzung $MgO \cdot 3\,Na_2O \cdot 4\,SiO_2$ (vergl. Fig. 6, III)

$$\eta_1 = 10; \qquad \eta_2 = 16.$$

Daher ist

$$C = \frac{19200 - 12750}{6} = 1075;$$

$$K = 2000.$$

Tatsächlich liegt diejenige Temperatur, bei welcher scheinbar die Viskosität unendlich, d. h. die gemessene Kurve der Ordinate parallel wird, im allgemeinen tiefer als die oben berechnete (1075°). Die Folge davon ist, daß bei tiefen Temperaturen die gemessenen Kurven von den berechneten abweichen. Da jedoch bei größeren Viskositäten die Messung sehr ungenau wird, so ist eine graphische Extrapolation unzulässig. Es sei jedoch vergleichshalber auch die Berechnung einer Kurve nach dem graphisch erhaltenen Wert von C wiedergegeben.

Tabelle 1 (zu Fig. 6, III).

Versuchs-temperatur T	η beob.	η aus η_1 u. η_2 berechnet		η aus η_1 u. $C = 1100$ berechnet	
1350	7,25	7,3	(+ 0,05)	7	(— 0,25)
1325	8,25	8	(— 0,25)	7,8	(— 0,45)
1300	9	8,8	(— 0,2)	8,7	(— 0,3)
1275	10	10	(± 0)	10	(± 0)
1250	11,25	12	(+ 0,75)	11,7	(+ 0,45)
1225	13,5	13,3	(— 0,2)	14	(+ 0,5)
1200	16	16	(± 0)	17,5	(+ 1,5)
1175	20,75	20	(— 0,75)	23,3	(+ 2,55)
1150	30	28	(— 2,0)	35	(+ 5)
1125	50	40	(— 10,0)	70	(+ 20)

Für eine Schmelze von der Zusammensetzung $MgO \cdot 4\,Na_2O \cdot 5\,SiO_2$ (vergl. Fig. 6, IV) berechnet sich aus $\eta_1 = 6$ und $\eta_2 = 8$: $K = 1800$, $C = 975$.

Tabelle 2 (zu Fig. 6, IV).

Versuchs-temperatur T	η beobachtet	η berechnet	Diff.
1350	4,5	4,8	+ 0,3
1325	5	5,1	+ 0,1
1300	5,75	5,5	— 0,25
1275	6	6	± 0
1250	6,75	6,5	— 0,25
1225	7,5	7,2	— 0,3
1200	8	8	± 0
1175	9,25	9	— 0,25
1150	10,75	10,3	— 0,45
1125	13,0	12,0	— 1
1100	17	14,4	— 2,6
1075	25,5	18	— 7,5
1050	44,0	24	— 20

Für eine Schmelze von der Zusammensetzung $MgO \cdot Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ berechnet sich aus $\eta_1 = 17$ und $\eta_2 = 31$ (vergl. Fig. 6, I).

Tabelle 3 (zu Fig. 6, I).

Versuchstemperatur T	η beobachtet	η berechnet	Diff.
1350	9	11,7	+ 2,7
1325	10,75	13,0	+ 2,25
1300	13,5	14,7	+ 1,2
1275	17	17	± 0
1250	20,5	20	— 0,5
1225	25,5	24,3	— 1,2
1200	31	31	± 0
1175	40,5	42,7	+ 2,2
1150	58	68,7	+ 10,7

Man sieht aus den hier angegebenen Zahlen, daß bei tieferen Temperaturen die berechneten Werte auf beiden Seiten von der empirischen Kurve zu liegen kommen. Das ist aber nur eine Folge der bei hohen Viskositäten auftretenden Ungenauigkeit der Messung. Die Abweichung nach einer Seite bei hohen Temperaturen, namentlich in der Nähe der Höchsttemperatur (der berechnete Wert von η ist durchweg größer als der beobachtete) ist durch den Umstand bedingt, daß der Einfluß der Abkühlung des Ofenraums nur gering ist, resp. ganz wegfällt.

Berücksichtigt man ferner noch, daß bei tieferen Temperaturen gelegentlich eine teilweise Kristallisation auftrat, außerdem noch, daß wir den Wert von $A(t_0 - t)$ als konstant annahmen, was bei großen Temperaturintervallen stets wachsende Abweichungen bedingt, so muß die Übereinstimmung mit der Graetzschen Formel als befriedigend betrachtet werden.

G. Tammann[1]) hat 13 organische Substanzen in Bezug auf deren innere Reibung bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gefunden, daß von ein und derselben Größe der Viskosität an die Viskosität bei verschiedenen Flüssigkeiten in nahezu gleicher Weise von der Temperatur abhängt. Verschiebt man daher alle Kurven parallel mit sich selbst, bis sie durch einen einzigen, beliebig gewählten Punkt gehen,

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 160.

so erhält man ein engbegrenztes Bündel, aus welchem nur zwei (Betol und Traubenzucker) herausfallen. Es geht also daraus hervor, daß die Viskosität organischer Verbindungen sich gleichfalls nach einer ganz bestimmten Formel ändert und daß die Kurven durch Multiplikation mit einem bestimmten Faktor sämtlich zur Deckung gebracht werden können. Man kann daher als Maß für die Viskosität einer Schmelze über ihr ganzes Gebiet die Viskosität bei einer beliebigen Vergleichstemperatur in Rechnung ziehen. Es wurde 1275^0 gewählt als einer Temperatur, bei welcher alle untersuchten Schmelzen nicht kristallisiert waren und die Viskosität im Durchschnitt so groß war, daß eine genauere Messung möglich war.

IV. Die Schmelzversuche.

1. Zusätze, durch welche der Aziditätsgrad der Anfangsschmelze nicht geändert wird.

Als Anfangsschmelze diente $Na_2O \cdot SiO_2$ ($NaSiO_3$). Die Viskositäten der aus Mischungen von Na_2SiO_3 mit $\overset{||}{R}\overset{||}{SiO_3}$ ($R = Mg, Ca, Fe, Mn$), resp. $\overset{|||}{R_2}(\overset{|||}{SiO_3})_3$ ($R = Fe, Al$) erhaltenen Schmelzen sind auf die Viskosität von reinem Na_2SiO_3 bezogen.

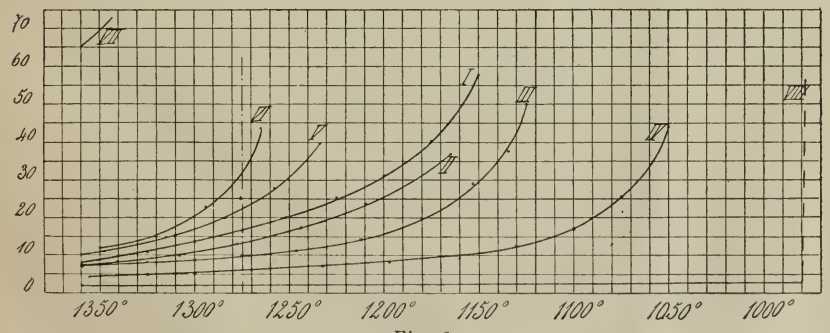


Fig. 6.

1. Reihe. $(Na, Mg)\ SiO_3$.

Tabelle 4.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung			Gewichtsprozent. Zus.			S.P.
					MgO	Na_2O	SiO_2	
1	I	1 $MgSiO_3$ ·	1 Na_2SiO_3	1 MgO · 1 Na_2O · 2 SiO_2	18,08 :	27,81 :	54,11	ca. 1100°
2	II	1 „	2 „	1 „ 2 „ 3 „	11,67 :	35,92 :	52,41	„ 1050°
3	III	1 „	3 „	1 „ 3 „ 4 „	8,61 :	39,79 :	51,60	„ 970°
4	IV	1 „	4 „	1 „ 4 „ 5 „	6,83 :	42,05 :	51,12	„ 900°
5	V	2 „	1 „	2 „ 1 „ 3 „	24,91 :	19,17 :	55,92	—
6	VIII	0 „	1 „	0 „ 1 „ 1 „	—	50,70 :	49,30	„ 980°

Der S.P. von reinem Na_2SiO_3 wurde von mir wiederholt bestimmt und zu 980° gefunden, abweichend von N. Kultascheff[1]) (1007°) und W. Guertler[2]) (1055°). Reines $MgSiO_3$ (Enstatit) schmilzt erst bei 1521°[3]). Eine Mischung von 1 MgO und 1 SiO_2 wurde von mir mehrere Stunden auf ca. 1400° erhitzt; die Schmelze zeigt nur eine schwache Frittung. Die MgO-reicheren Glieder der Mischungsreihe bis herunter zu 2 $MgSiO_3$ · Na_2SiO_3 schmelzen schwer zu klarem Glase und kristallisieren schon bei so hohen Temperaturen, daß eine genaue Messung nicht möglich war.

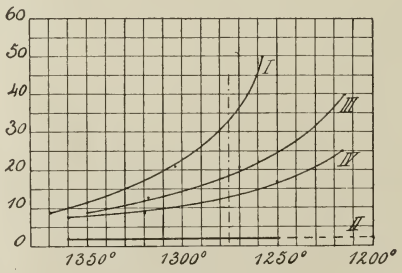


Fig. 7.

2. Reihe. $(Na, Ca)\ SiO_3$.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 35, 1903, 200.

2) Ebenda, Bd. 40, 1904, 268.

3) E. T. Allen, Fred Eugene Wright and I. K. Clement, Minerals of the Composition $MgSiO_3$ etc. Americ. Journ. Vol. XXII, Nov. 1906, 396.

Tabelle 5.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung		Gewichtsproz. Zus.	S.P.
				CaO Na_2O SiO_2	
1	I	1 $CaSiO_3$ · 1 Na_2SiO_3	1 CaO · 1 Na_2O · 2 SiO_2	23,48 : 25,98 : 50,54	ca. 1115°
2	III	1 „ 3 „	1 „ 3 „ 4 „	11,60 : 38,49 : 49,91	„ 1005°
3	IV	1 „ 4 „	1 „ 4 „ 5 „	9,26 : 40,95 : 49,79	„ 940°
4	II	— 1 „	0 „ 1 „ 1 „	s. 1. Reihe Nr. 6	

Die S.P. der Nr. 1—3 sind der von N. Kultascheff (lc. cit.) aufgestellten Schmelzpunktskurve entnommen worden (s. hierüber weiter unten). Der S.P. von reinem $CaSiO_3$ (Wollastonit) ist von E. T. Allen, W. P. White und Fred Eugene Wright[1]) zu 1512° bestimmt worden. Nr. 1—3 kristallisierten ziemlich rasch, so daß die Viskositätskurven nur für höhere Temperaturen (bis 1250°) Anspruch auf Genauigkeit machen können.

Da die Schmelzen, bei welchen mehr $CaSiO_3$ vorhanden ist als dem Verhältnisse 1 : 1 entspricht, die Tiegel angreifen und außerdem schon ziemlich viskos sind, so wurde von einer Messung der CaO-reicheren Mischungsglieder Abstand genommen.

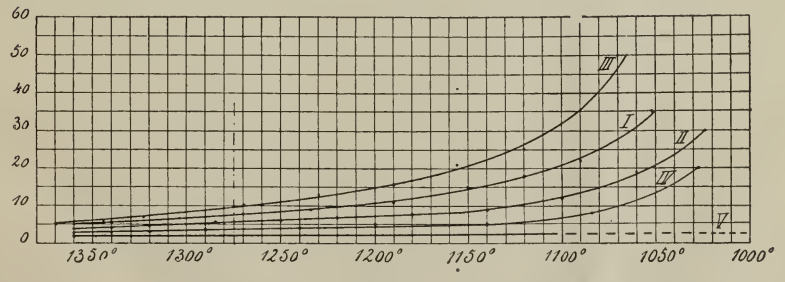


Fig. 8.

3. Reihe. $(Fe, Na)_2SiO_3$.

1) On Wallastonite and Pseudo-Wollastonite etc. Americ. Journ. Vol. XXI, 1906.

Tabelle 6.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung		Gewichtsproz. Zus.	S.P.
				FeO Na_2O SiO_2	
1	I	1 $FeSiO_3$ · 1 Na_2SiO_3	1 FeO · 1 Na_2O · 2 SiO_2	28,21 : 24,37 : 47,42	—
2	II	1 „ 2 „	1 „ 2 „ 3 „	19,05 : 32,92 : 48,03	—
3	III	2 „ 1 „	2 „ 1 „ 3 „	37,14 : 16,05 : 46,81	—
4	V	0 „ 1 „	— „ 1 „ 1 „	s. 1. Reihe Nr. 6	

$FeSiO_3$ schmilzt nach H. O. Hofmann[1]) bei ca. 1050°. Die Messung wurde mit Seger-Kegeln vorgenommen und erscheint mir nach meinen Versuchen zu tief. Ich erhitzte reines $FeSiO_3$ längere Zeit auf 1360°; es resultierte eine schwarze Schlacke, welche schwer homogen zu erhalten ist. Die Viskosität bei dieser Temperatur wurde annähernd zu 40 gemessen.

Nr. 3 kristallisierte zum Teil, die anderen nur zum geringen Teil. Um Nr. 1—3 vor einer etwaigen Oxydation durch die Flammengase möglichst zu schützen, bedeckte ich die Tiegel mit einer durchlochten Chamotteplatte.

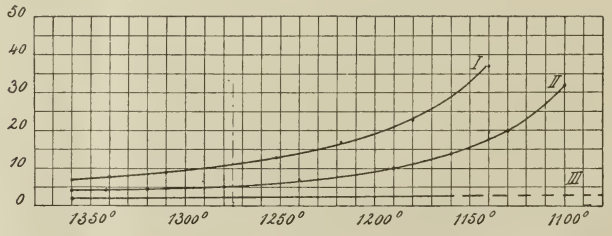


Fig. 9.

4. Reihe. *(Mn, Na) SiO_3.*

1) Temperatures at which Certain Ferrous and Calcic Silicates are formed in Fusion etc. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1899; Technology Quarterly, Vol. XIII, 1900.

Tabelle 7.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung		Gewichtsproz. Zus.
				MnO Na_2O SiO_2
1	I	1 $MnSiO_3$ · 1 Na_2SiO_3	1 MnO · 1 Na_2O · 2 SiO_2	27,96 : 24,46 : 47,58
2	II	1 „ 2 „	1 „ 2 „ 3 „	18,86 : 33,00 : 48,14
3	III	— „ 1 „	— „ 1 „ 1 „	s. 1. Reihe Nr. 6

J. H. L. Vogt (l. c. II, 109) gibt den S.P. von $MnSiO_3$ (Rhodonit) bei 1150° an, während er nach Doelters Bestimmungen bei ca. 1200° liegt.

Da die *Mn*-reicheren Schmelzen sehr leicht kristallisieren, so wurde von einer Messung Abstand genommen.

Nr. 2 kristallisierte z. T. an der Oberfläche.

Die Schmelzen wurden in ähnlicher Weise wie bei den *FeO*-Schmelzen vor der oxydierenden Wirkung der Flammengase geschützt.

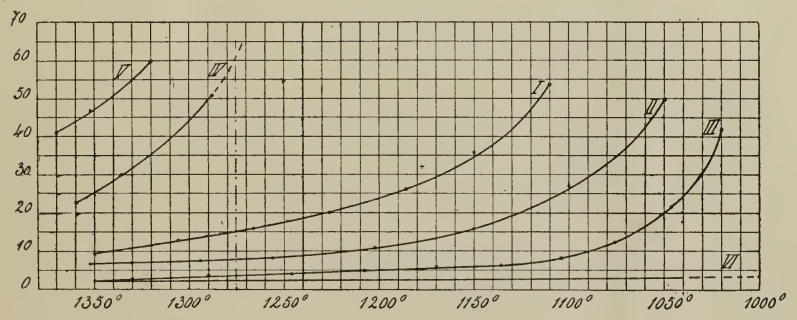


Fig. 10.

5. Reihe. $(Fe_2O_3, 3\,Na_2O)\,(SiO_3)_3$.

Tabelle 8.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung		Gewichtsproz. Zus.
				Fe_2O_3 Na_2O SiO_2
1	I	1 $Fe_2(SiO_3)_3$ · 3 Na_2SiO_3	1 Fe_2O_3 · 3 No_2O · 6 SiO_2	22,55 : 26,30 : 51,15
2	II	1 „ 6 „	1 „ 6 „ 9 „	14,8 : 34,7 : 50,5
3	III	1 „ 12 „	1 „ 12 „ 15 „	8,82 : 41,15 : 50,03
4	IV	2 „ 3 „	2 „ 3 „ 9 „	30,45 : 17,75 : 51,80
5	V	1 „ 1 „	1 „ 1 „ 4 „	34,60 : 13,43 : 51,97 S.P. 945°
6	VI	— 1 „	— 1 „ 1 „	s. 1. Reihe, Nr. 6

Ein der Zusammensetzung $Fe_2(SiO_3)_3$ entsprechendes Gemenge wurde bei 1360° während 2 Stunden nur ganz schwach gefrittet.

Nr. 5 hat die Zusammensetzung des Aegirins, S.P. nach Doelter ca. 945°.

Nr. 3 kristallisierte zum geringen Teil.

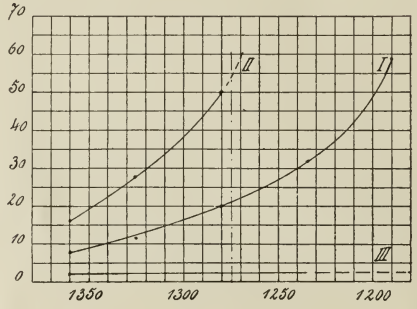


Fig. 11.

6. Reihe. $(Al_2O_3,\ 3\,Na_2O)\,(SiO_3)_3$.

Tabelle 9.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung		Gewichtsproz. Zus.
				Al_2O_3 Na_2O SiO_2
1	I	$1\,Al_2(SiO_3)_3 \cdot 12\,Na_2SiO_3$	$1\,Al_2O_3 \cdot 12\,Na_2O \cdot 15\,SiO_2$	5,83 : 42,50 : 51,67
2	II	1 „ 9 „	1 „ 9 „ 12 „	7,37 : 40,33 : 52,30
3	III	— 1 „	— 1 „ 1 „	s. 1. Reihe, Nr. 6

Die Glieder mit mehr $Al_2(SiO_3)_3$ als in den obigen Verhältnissen erwiesen sich als so zäh, daß eine Messung nicht möglich war oder wenigstens nicht mit hinreichender Genauigkeit.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (Nephelin) erwies sich übrigens nach einer allerdings nicht sehr genauen Messung dünnflüssiger als die analoge Kalkschmelze $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (Anorthit). Bei einem Übergewicht von 15 g hatte eine Aegirinschmelze die Viskosität 5, eine Nephelinschmelze bei gleicher Temperatur (1250°) 130 und eine Anorthitschmelze 145.

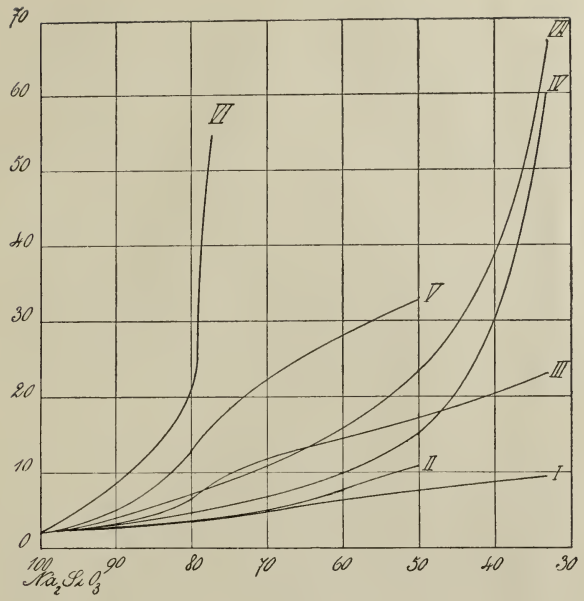


Fig. 12.

Aus den vorstehend zusammengestellten Kurven wurde, um den Einfluß der einzelnen Komponenten zu veranschaulichen, die Viskosität bei 1275^0 (s. S. 37) entnommen und in ein Koordinatensystem eingezeichnet, in welchem die Ordinaten den Viskositäten, die Abszissen dem Mischungsverhältnis $Na_2SiO_3 : \ddot{R}SiO_3$, resp. $\dddot{R}_2(SiO_3)_3 = 100 - x : x$ entsprechen. In den einzelnen Kurven ist Na_2SiO_3 ersetzt durch $FeSiO_3$ (I), $MnSiO_3$ (II), $MgSiO_3$ (III), $Fe_2(SiO_3)_3$ (IV), $CaSiO_3$ (V), $Al_2(SiO_3)_3$ (VI), SiO_2 (VII).

Zunächst ersieht man hieraus, daß die Viskosität des reinen Na_2SiO_3 von allen untersuchten Schmelzen die niedrigste ist. Die Wirkung der einzelnen Silikate, durch welche Na_2SiO_3 ersetzt wurde, ist mit zunehmender Stärke:

$$FeO,\ MnO,\ Fe_2O_3 \text{ z. T.},\ MgO,\ CaO,\ Al_2O_3.$$

Interessant ist die übereinstimmende Form der Kurven. Diese haben in dem untersten Intervall alle eine mehr oder weniger *S*-förmige Gestalt, indem durch anfänglichen Ersatz die Viskosität nur schwach zunimmt, dann stärker ansteigt und zuletzt wieder abnimmt.

Bei Kurve IV und VII ist kein Wendepunkt der Kurve vorhanden; er liegt mit großer Wahrscheinlichkeit im Gebiet noch größerer Viskosität (geringeren Na_2SiO_3-Gehalts).

2. Zusätze, durch welche die Basizität der Substanz geändert wird.

a) Zusatz von SiO_2 zu Na_2SiO_3 und K_2SiO_3,
b) Zusatz von SiO_2 zu gemischten Schmelzen,
c) Zusatz von B_2O_3 und WO_3 zu gemischten Schmelzen,
d) Zusatz von Oxyden zu gemischten Schmelzen,
e) Zusatz von kleinen Mengen Al_2O_3 zu Na_2SiO_3.

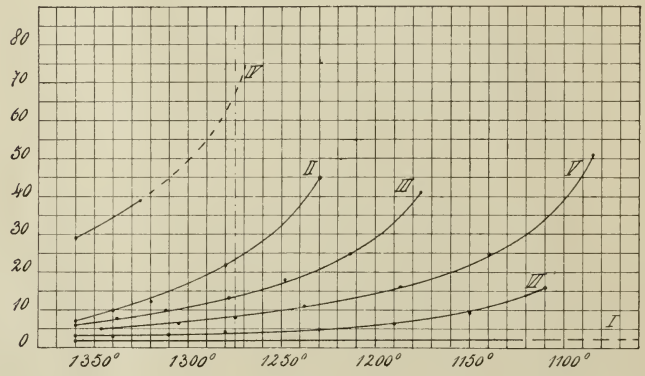


Fig. 13.

7. Reihe. $Na_2SiO_3 + SiO_2$.

Tabelle 10.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung		Gewichtsproz. Zus.
				Na_2O SiO_2
1	I	1 Na_2SiO_3	1 Na_2O · 1 SiO_2	50,70 : 49,30
2	II	1 „ · 1 SiO_2	1 „ 2 „	33,94 : 66,06
3	III	2 „ · 1 „	2 „ 3 „	40,67 : 59,33
4	V	4 „ · 1 „	4 „ 5 „	45,13 : 54,87
5	VI	8 „ · 1 „	8 „ 9 „	47,75 : 52,25
6	IV	1 „ · 2 „	1 „ 3 „	25,53 : 74,47

a) Die Viskosität der reinen SiO_2 kann aus früher angegebenen Gründen nach vorliegender Methode nicht gemessen werden. Ebenfalls war von vornherein zu erwarten, daß bei

einem nur geringen Zusatz von Na_2O die Schmelze noch so viskos sein würde, daß eine Messung nicht möglich gewesen wäre. Es wurde daher zunächst der Einfluß von 1 Aeq. Na_2O auf 1 Aeq. SiO_2 untersucht (Nr. 1). Die Schmelze ist von allen untersuchten zwischen 1360° und 980° die dünnflüssigste. Bei letzterer Temperatur kristallisiert sie so schnell, daß z. B. der in die Schmelze eintauchende Stab während der Bewegung (Dauer $^2/_5$ Sek.) plötzlich durch die erstarrende Schmelze festgehalten wird. Von den übrigen Schmelzen kristallisierten Nr. 5 zum Teil, Nr. 4 zum sehr geringen Teil, die übrigen nicht.

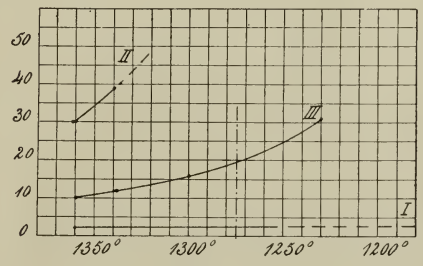


Fig. 14.

8. Reihe. $K_2SiO_3 + SiO_2$.

Tabelle 11.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung		Gewichtsproz. Zus.
				K_2O SiO_2
1	II	1 K_2SiO_3 · 1 SiO_2	1 K_2O · 2 SiO_2	43,84 : 56,16
2	III	2 „ 1 „	2 „ 3 „	51,00 : 49,00
3	I	1 Na_2SiO_3	1 Na_2O 1 „	s. 1. Reihe, Nr. 6

Reines K_2SiO_3 ist durch bloßes Zusammenschmelzen von 1 SiO_2 und 1 K_2CO_3 selbst bei Weißglut nicht zu erhalten[1]). Eine Mischung von 1 SiO_2 und 1 K_2CO_3 wurde geschmolzen und es wurde gefunden, daß die Schmelze zwischen 1360° und ca. 1000° ebenso dünnflüssig ist als die entsprechende Natronschmelze. Wegen des erwähnten Umstandes wurde die Kurve nicht aufgezeichnet, dafür die Kurve von Na_2SiO_3.

1) O. Dammer, Handb. d. Chemie, II, 2, 1894, 203.

Die Schmelzen 1 und 2 sind den Natronschmelzen 2 und 3 analog zusammengesetzt.

b) Es wurde ferner SiO_2 zu verschiedenen gemischten Schmelzen zugesetzt. Es trat in jedem Fall eine Erhöhung der Viskosität auf. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 12.

Nr.	K (Fig.)	Zusatz	zur Schmelze	Kurve derselben Fig.	Erhöhung der Visk. von : auf	Vergleichs-Temp.
1	VI (6)	1 SiO_2	$MgSiO_3 \cdot Na_2SiO_3$	I	17 : 34	1275°
2	VII (6)	2 „	$MgSiO_3 \cdot Na_2SiO_3$	I	9 : 68	1350°
3		6 „	$Fe_2(SiO)_3 \cdot 3\,Na_2SiO_3$	—	17 : 450[1])	1250°
4		3 „	$Fe_2(SiO)_3 \cdot 3\,Na_2SiO_3$	—	13 : 110[1])	1300°

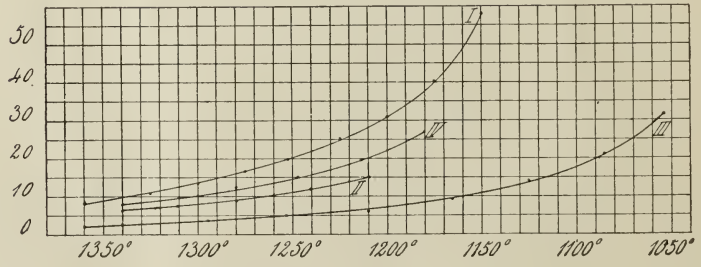


Fig. 15.

9. Reihe. Kristallisatoren.

Tabelle 13.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammensetzung	Gewichtsproz. Zus.
			MgO Na_2O SiO_2 Kr
1	I	1 $MgSiO_3 \cdot 1\ SiO_3Na_2$	18,08 : 27,81 : 54,11
2	II	1 „ 1 „ $\cdot\ ^1/_2\ B_2O_3$	15,63 : 24,05 : 46,77 : 13,55
3	III	1 „ 1 „ $\cdot\ ^1/_2\ WO_3$	11,90 : 18,30 : 35,61 : 34,19
			K_2O SiO_2 B_2O_3
4	IV	1 $K_2O \cdot 4\ SiO_2 \cdot 2\ B_2O_3$	19,81 : 50,77 : 29,42

1) Die Kurven sind wegen der hohen Viskosität nicht in den Figuren angegeben. Die Messung wurde bei konstanter Temperatur vorgenommen und der Mittelwert von 5 Messungen berechnet.

c) Kurve III dürfte etwas zu flach sein, da sich die Schmelze etwas differenziierte.

Die Versuche mit Kristallisatoren wurden nicht weiter verfolgt, weil das Platiniridium des Stabes und der Pyrometerhülse stark angegriffen wurden. Bemerkenswerterweise zeigten die Porzellantiegel keine merkliche Korrosion.

d) Es wurde untersucht, welchen Einfluß der Zusatz von „basischen" Komponenten auf die Viskosität von Metasilikaten (einfachen und zusammengesetzten) ausübt.

Von 10 Versuchen konnten nur 2 berücksichtigt werden (s. Tabelle 14), da durch Vermehrung der Basizität die Tiegel meist angegriffen wurden. Immerhin konnte eine deutliche Abnahme der inneren Reibung durch Zusatz von CaO, MgO und FeO festgestellt werden. Demnach wären die Orthosilikate im allgemeinen dünnflüssiger als die entsprechenden Metasilikate. Da erstere einen höheren Schmelzpunkt haben als letztere, so ist von vorneherein eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Viskosität im Schmelzpunkt nicht zu erwarten.

Tabelle 14.

Nr.	K. (Fig.)	Zusatz von	zur Schmelze	K. (Fig.)	Änderung d. Visk.	Vergl. Temp.
1	IV (7)	1 FeO	$FeSiO_3 \cdot Na_2SiO_3$	I (7)	von 18 auf $5^1/_2$	1120°
2	VI (9)	$^1/_3$ Fe_2O_3	Na_2SiO_3	VII (9)	„ $2^1/_2$ „ 12	1000°

Interessant ist die Vergrößerung der Viskosität von Na_2SiO_3 durch Fe_2O_3-Zusatz. In derselben Richtung, doch in stärkerem Maße wirkt Al_2O_3 (s. unter e), noch stärker SiO_2. Da bekanntlich Fe_2O_3 und Al_2O_3 als Säuren Salze bilden können (Spinelle usw.), so scheint zwischen dieser Eigenschaft und jener anderen, nämlich als Zusatz zu Metasilikaten (voraussichtlich auch bei Orthosilikaten) die Viskosität zu vergrößern, ein Parallelismus vorhanden zu sein. Allerdings wirken andere Säuren, z. B. B_2O_3 und WO_3 (s. unter c) in entgegengesetzter Richtung (viskositätsvermindernd). Vermut-

lich ist die Richtung der Viskositätsänderung durch den Grad der Dissoziation bedingt[1]).

Der Einfluß von MgO, CaO, FeO, MnO, Fe_2O_3, Al_2O_3 zu einer kieselsäurereicheren Schmelze ($Na_2SiO_3 : SiO_2 = 100 - x : x$) ist aus Fig. 12 ersichtlich. Man gelangt von Kurve VII zu den Kurven I—VI, wenn man die freie Kieselsäure durch das entsprechende Äquivalentgewicht obiger Oxyde „bindet". FeO, MnO, Fe_2O_3 und MgO[2]) erniedrigen allgemein die Viskosität mit abnehmender Stärke, CaO und Al_2O_3 erhöhen sie mit zunehmender Stärke innerhalb der untersuchten Mischungsgrenzen.

Es wurde schon (S. 44) auf die im Vergleich mit den anderen Kurven abweichende Form der Kurve III hingewiesen. Sie zeigt die deutliche S-förmige Ausbauchung der übrigen Kurven nicht und ähnelt mehr der Kurve VII (Zusatz von SiO_2). Ob diese Erscheinung durch den erwähnten Säurecharakter von Fe_2O_3 bedingt ist, mag dahingestellt bleiben.

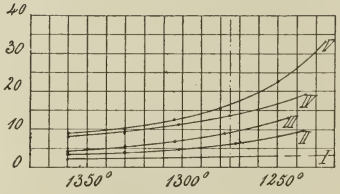


Fig. 16.

10. Reihe. $Na_2SiO_3 + Al_2O_3$.

Tabelle 15.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammens.	Gewichtsproz. Zus.
			$Na_2SiO_3 : Al_2O_3$
1	I	100 Na_2SiO_3	100 : —
2	II	100 „ · $^1/_2$ Al_2O_3	99,58 : 0,42
3	III	100 „ 1 „	99,17 : 0,83
4	IV	100 „ 3 „	97,56 : 2,44
5	V	100 „ 5 „	96,0 : 4,0

1) Beim Wasser nimmt die Dissoziation mit zunehmender Viskosität ab, vergl. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Ch. XVII, 725, 1895 und J. Fanjung, ebenda, XVI, 665, 1894. Über die Viskosität des Wassers unter Druck siehe B. Cohen und G. Tammann, ebenda, XVII, 1895; über den Säurecharakter des Wassers siehe Sv. Arrhenius, Geolog. Fören, 1900, Stockholm.

2) Die kleine Erhöhung durch MgO im Mischungsglied 75 : 25 soll außer Acht gelassen werden.

e) Die Messungen wurden mit einem kleineren Übergewicht (2 g) über eine kleinere Strecke (1 cm) vorgenommen. Besondere Sorgfalt wurde auf eine gleiche Anfangstemperatur gelegt. Der Einfluß von kleinen Mengen Al_2O_3 auf 100 Na_2SiO_3 wird durch Fig. 17 veranschaulicht. Bemerkenswert ist der S-förmige Verlauf der Kurve.

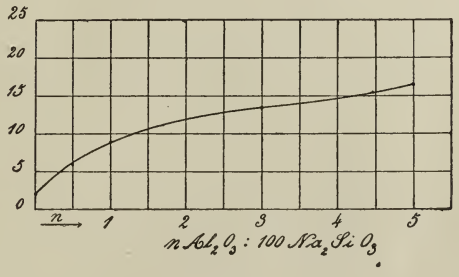


Fig. 17.

3. Zusammenhang zwischen Viskosität und Schmelzpunkt.

C. Doelter[1]) und seine Schüler beobachteten, daß die „Erweichungspunkte" der Gläser einer Mischungsreihe eine ähnliche gesetzmäßige Beziehung wie die Erstarrungs- resp. Schmelzpunkte der stöchiometrisch gleichen kristallisierten Phase aufweisen, z. B. daß das Glas, welches einem Eutektikum entspricht, ein sehr kleines Schmelzintervall hat, daß also ein bestimmter Flüssigkeitsgrad des glasigen eutektischen Gemisches bei niedrigeren Temperaturen eintritt als bei den benachbarten, ebenfalls glasigen Mischungen.

Um diese auffallende Erscheinung, welche durch Arthur L. Day und E. S. Shepherd[2]) durch Beobachtungsfehler, welche naturgemäß beim bloßen subjektiven Abschätzen eines beliebigen Flüssigkeitsgrades sehr groß sind, erklärt wird, nach meiner Methode zu untersuchen, bestimmte ich im elektrischen

1) C. Doelter, Zentralbl. f. Min. 1906, 195; H. H. Reiter, Experimentelle Studien an Silikatschmelzen, N. Jahrb. 1906, BB. XXII, 191; R. Freis, Experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidungsfolge von Silikaten, N. Jahrb. BB. XXIII, 45.

2) Arthur L. Day und E. S. Shepherd, The Lime-Silica Series of Minerals, Amer. Journ. Vol. XXII, October 1906, 270. Anm.

Ofen die Schmelzpunkte folgender Mischungsglieder zwischen Na_2SiO_3 und $MgSiO_3$ und deren Viskosität bei 1360° und 1265° (bei einem Übergewicht von 2 g über eine Strecke von 1 cm)[1]).

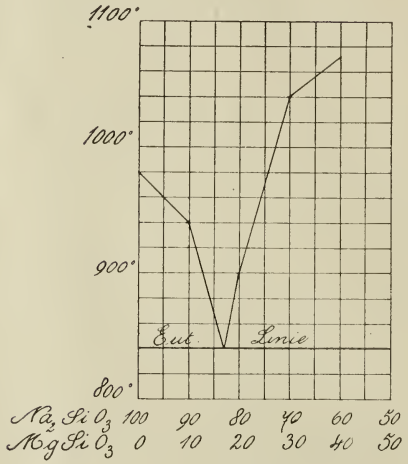


Fig. 18.

Tabelle 16.

Nr.	Kurve	Molekulare Zusammens.	S.P.	Viskosität 1360°	Viskosität 1165°
1	I	100 No_2SiO_3	980°	2	2
2	II	90 No_2SiO_3 : 10 $MgSiO_3$	940°	2	3
3	III	80 „ : 20 „	900°	$2^1/_2$	$4^1/_2$
4	IV	70 „ : 30 „	1040°	3	$5^1/_2$
5	V	60 „ : 40 „	1070°	$3^1/_2$	9

Die Messungen wurden in jedem einzelnen Falle mehrere Male wiederholt und aus den (sehr wenig von einander abweichenden) Werten der Mittelwert angenommen. Die Viskosität in der Nähe des Schmelzpunktes der betreffenden kristallisierten Verbindung zu messen, war wegen der zuweilen auftretenden Kristallisation nicht immer möglich. Da aber die Viskosität, wie ich gezeigt habe, eine gleiche Funktion der Temperatur ist, so ist es gleichgültig, bei welcher Temperatur dieselben gemessen werden (s. Fig. 19).

1) Die Maße sind hier andere als in den vorhergehenden Figuren.

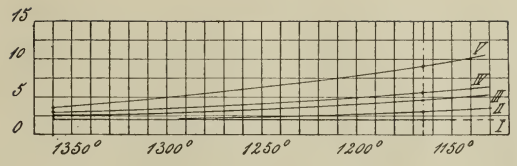


Fig. 19.

Nach N. Kultascheff (l. c.) liegt in der Mischungsreihe $CaSiO_3 : Na_2SiO_3$ das Eutektikum bei 80 Na_2SiO_3 : 20 $CaSiO_3$ (S.P. 938°). Dieser Zusammensetzung entspricht 2. Reihe, Nr. 3 (Fig. 7, Kurve IV).

Sowohl nach dieser als auch nach den Messungen bei der entsprechenden Magnesiareihe findet in bezug auf die Viskosität keine ähnliche Gesetzmäßigkeit statt wie in bezug auf die Schmelzpunkte.

Eine, allerdings etwas rohe, Bestätigung dieser Versuche findet sich bei J. H. L. Vogt[1]). Es sind dort Versuche Åkermanns über die Schmelzpunktserniedrigung zwischen Anorthit und Melilith angeführt. J. H. L. Vogt gibt den Flüssigkeitsgrad der Mischungsglieder in gleicher Entfernung von ihrem Schmelzpunkt wieder. Trotz der erheblichen Schmelzpunktserniedrigung ist die Viskosität des Eutektikums und der benachbarten Mischungen größer. Nach C. Doelter hätte sie, auf vorliegenden Fall angewendet, überall gleich oder annähernd gleich groß sein müssen.

Übrigens macht sich die Glasindustrie die Erscheinung, daß trotz bedeutender Schmelzpunktserniedrigung keine entsprechende Erniedrigung der Viskosität eintritt, zu nutze. Gläser von komplizierter Zusammensetzung (großer Schmelzpunktserniedrigung) lassen sich meist leicht unterkühlen. Dies ist sicher durch die mit sinkender Temperatur stark anwachsende Viskosität bedingt[2]).

4. Die Viskosität gemischter Schmelzen.

Es wurde versucht, ob sich aus dem Einfluß zweier Komponenten auf eine Schmelze ein Mittelwert würde aus-

1) Silikatschmelzen II, 92, ebenda I, 74.
2) Vergl. J. H. L. Vogt, l. c. II, 235.

findig machen lassen, der eine Berechnung für andere Mischungsglieder gestattete. Verwandt wurden folgende Schmelzen:

Nr. 1. $1\ MgSiO_3 \cdot 1\ CaSiO_3 \cdot 2\ Na_2SiO_3$
Nr. 2. $1\ MgSiO_3 \cdot 1\ Fe_2(SiO_3)_3 \cdot 4\ Na_2SiO_3$
Nr. 3. $1\ CaSiO_3 \cdot 1\ Fe_2(SiO_3)_3 \cdot 4\ Na_2SiO_3$.

Gefunden wurde, daß die Kurven nicht so zwischen den Kurven der „einfachen" Schmelzen ($Na_2SiO_3 : CaSiO_3$ etc.) verlaufen, daß man auf eine einfache Beziehung hätte schließen können.

V. Schlußfolgerungen.

Durch die vorliegenden Untersuchungen ist das in Angriff genommene Problem bei weitem noch nicht so geklärt, um aus den erhaltenen Resultaten ganz eindeutige und sichere Schlüsse auf die Abhängigkeit der inneren Reibung von der chemischen Zusammensetzung der Silikatschmelzen ziehen zu können. Ganz abgesehen vom Einfluß des Druckes und des absorbierten Wassers, bezw. Wasserdampfes, scheinen die hier in Betracht kommenden Verhältnisse auch ohne die Anwesenheit dieser beiden Faktoren nicht die einfachen zu sein, wie man anzunehmen geneigt ist. So können CaO und Fe_2O_3, wie nachgewiesen wurde, in bezug auf die Viskositätsänderung nach beiden Richtungen, je nach der Natur der Anfangsschmelze, wirken; Al_2O_3-Zusatz vergrößert die innere Reibung nicht im gleichen Schritt wie die zugesetzte Menge (S-förmiger Verlauf der Kurve); SiO_2 wirkt in jedem Fall viskositätsvergrößernd, während WO_3, ebenfalls eine Säure, einen entgegengesetzten Einfluß ausübt usw. Zweifellos spielt hierbei der Grad der Dissoziation und der Differentiation eine Rolle. Leider liegen noch keine Untersuchungen über das Leitungsvermögen geschmolzener Mineralien vor[1]), und es wäre eine dankenswerte Aufgabe, durch Bestimmung z. B. der Dielektrizitäts-

1) Über die Leitfähigkeit von Silikatschmelzlösungen (SiO_2 = 75,50%, 61,50% und 48,50%) haben C. Barus und J. P. Iddings (Americ. Journ. XLIV, 1892, 242) Versuche angestellt. Sie fanden, daß die Leitfähigkeit mit steigendem SiO_2-Gehalt und steigender Temperatur wächst.

konstante geschmolzener Mineralien einen eventuellen Zusammenhang zwischen Dissoziation und Viskosität nachzuweisen[1]). Von größerem Einfluß scheint die Differentiation, der Zerfall in weniger komplexe Moleküle, resp. Oxyde zu sein[2]). Die Anwesenheit komplexerer Moleküle (Aluminate, Polysilikate usw.) begünstigt die Strengflüssigkeit, doch können auch hier nur umfassende Untersuchungen Klarheit bringen.

Einige Beobachtungen, welche von anderer Seite über die innere Reibung von Silikatschmelzen gemacht worden sind, sollen mit den von mir gemachten Beobachtungen verglichen werden.

Übereinstimmend wird eine Zunahme der inneren Reibung durch Anreicherung an SiO_2 gefunden. Umso auffallender ist die Beobachtung von C. Doelter (s. S. 49), daß zwischen den „Erweichungspunkten" der glasigen Mischungen von Albit und Nephelin mit den Schmelzpunkten (T_1) der entsprechenden kristallisierten Phasen ein Parallelismus vorhanden ist. Die Mischungen unterscheiden sich gemäß der Zusammensetzung der zwei Komponenten $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ und $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) nur durch ihren Gehalt an SiO_2 und es wäre in der Tat sehr interessant, wenn ein Glas von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ strengflüssiger wäre als ein zweites mit größerem Kieselsäuregehalt. Wegen der außerordentlichen Zähigkeit der Nephelin-Albitschmelzen konnte ich diese auffallende Erscheinung nicht mit der erforderlichen Genauigkeit, nach meiner Methode messend, verfolgen; in der Mischungsreihe $MgSiO_3 : Na_2SiO_3$ und $CaSiO_3 : Na_2SiO_3$ tritt sie jedenfalls nicht auf.

C. Doelter[3]) fand ferner, daß eine Leucitschmelze ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$) viskoser ist als eine Orthoklasschmelze ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$) bei gleichen Temperaturen. Nach einer späteren

---

1) Über die Dissoziation und die Viskosität des Wassers s. C. Doelter, Phys.-chem. Mineralogie, 105 und 110.

2) Vergl. C. Doelter, l. c., Kap. X, Die Natur der Silikatschmelzen.

3) C. Doelter, Die Silikatschmelzen, III. Mitt. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad., Bd. CXIV, Abt. 1, Juni 1905.

Untersuchung[1]) ist der Flüssigkeitsgrad der Leucitschmelze geringer als der früher angegebene, aber immer noch größer als der der Orthoklasschmelze. Es wäre auffallend, wenn auch hier ein Mehrgehalt an Kieselsäure ($2\,SiO_2$) größere Dünnflüssigkeit bewirken würde. Ich gedenke, den Versuch im elektrischen Ofen nach einer anderen Methode zu wiederholen.

Abweichend von J. H. L. Vogt und C. Doelter (s. S. 23f.) finde ich, daß Na_2O-Ersatz die innere Reibung stark verringert, namentlich im Vergleich zu CaO (s. S. 48). Daß Anorthit bedeutend dünnflüssiger als Albit ist, hat sicher seinen Grund darin, daß ersterer viel kieselsäureärmer ist. Die große Dünnflüssigkeit des Natriummetasilikates und seinen relativ niedrigen S.P. (980°) haben E. T. Allen, Fred Eugene Wright und J. K. Clement[2]) mit Erfolg benutzt, um eine polymorphe Modifikation des Enstatis, das monokline Magnesiasilikat, welches bei 800°—1000° stabil ist, zu erhalten.

Die starke Verringerung der Viskosität einer Albitschmelze durch einen verhältnismäßig geringen Zusatz von Magnetit (s. S. 23) ist leicht erklärlich. Der Magnetit zerfällt im Schmelzfluß in FeO und in Fe_2O_3. Ersterer wirkt, wie die Versuche zeigen, sehr stark viskositätserniedrigend, letzterer ebenfalls, doch nur in sauren Schmelzen (Albit).

P. D. Quensel[3]) fand, daß in einer Mischung von 74 Teilen $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ und 26 Teilen SiO_2 mit 1 Teil WO_3, welche 60 Stunden lang auf 800—1000° erhitzt wurde, sich die Kieselsäure als winzige Quarzkriställchen abschied. Bei Anwendung gleicher Mengen B_2O_3 anstatt WO_3 schied sich kein Quarz aus. Quensel findet diese Erscheinung umso merkwürdiger, als B_2O_3 die innere Reibung in stärkerem Grade erniedrigen soll als WO_3. Ich fand, daß gerade das umgekehrte stattfindet und glaube obige Erscheinung durch die geringere innere Reibung der Wolframatschmelze[4]) erklären zu können.

1) C. Doelter, Die Silikatschmelzen, IV. Mitt. Bd. CXV, Abt. 1, Mai 1906.
2) Americ. Journ. Vol. XXII, Nov. 1906.
3) N. Jahrb. Bd. 21, 1906, 732.
4) Der Unterschied ist allerdings nicht sehr groß.

Wegen der großen Anzahl derjenigen Schmelzen, welche für die Petrographie und Geologie von Interesse sein können, mußte ich mich im Rahmen dieser Abhandlung nur auf einen Typus beschränken: die Schmelzen enthalten alle (mit 2 Ausnahmen) als ein Mischungsglied des Metasilikat Na_2SiO_3. Von ca. 120 Schmelzen erwiesen sich nur die oben angeführten 40 als brauchbar für den vorliegenden Zweck, die übrigen 80 konnten aus den verschiedensten Gründen (Kristallisation, zu hohe Viskosität, Zerstörung des Tiegels oder der Platingerätschaften usw.) nicht berücksichtigt werden. Die Versuche sollen im hiesigen Institut fortgeführt werden.

VI. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode angegeben und in Anwendung gebracht, um die innere Reibung von Silikatschmelzen bei höheren Temperaturen zu messen.

2a) Es wurde gefunden, daß in den Mischungen der Metasilikate $Na_2SiO_3 : \underset{\|}{RSiO_3}$, resp. $: \underset{\|\|}{R_2(SiO_3)_3}$ die Viskosität für gleiche Temperaturen in folgender Reihenfolge vergrößert wird:

1. $FeSiO_3$
2. $MnSiO_3$
3. $Fe_2(SiO_3)_3$ [1])
4. $MgSiO_3$
5. $CaSiO_3$
6. $Al_2(SiO_3)_3$

} an Stelle der gleichen Menge Na_2SiO_3 innerhalb der untersuchten Mischungsgrenzen.

b) K_2SiO_3 mit freier SiO_2 ist erheblich viskoser als das entsprechende Natriumsilikat.

3. Der Einfluß, den der Zusatz der folgenden Oxyde auf die saure Schmelze $Na_2SiO_3 \cdot SiO_2$ ausübt, ist folgender: es erniedrigen die Viskosität (nach dem Grade der Einwirkung geordnet): FeO, MnO, Fe_2O_3, MgO; es erhöhen sie: CaO[1]) und Al_2O_3 (erheblich).

1) Bis zum Mischungsverhältnis von rund 1 : 1.

4a) Im allgemeinen erniedrigt eine Vermehrung des „basischen" Bestandteils einer Schmelze deren Viskosität.

b) Der Zusatz von $^1/_3$ Aeq. Fe_2O_3 zu 1 Aeq. Na_2SiO_3 erhöht die Viskosität.

c) Kleine Mengen von Al_2O_3 ($^1/_2$—5 Aeq.) zu 100 Aeq. Na_2SiO_3 zugesetzt erhöhen die Viskosität und zwar fast ebenso stark als gleiche Mengen SiO_2.

5a) Der Zusatz von SiO_2 erhöht in jedem Fall bei den untersuchten Schmelzen die Viskosität.

b) Der Zusatz von B_2O_3 und WO_3 befördert die Dünnflüssigkeit, WO_3 stärker als B_2O_3.

6. Zwischen den Viskositäten der Mischungsreihen $MgSiO_3$: Na_2SiO_3 und $CaSiO_3$: Na_2SiO_3 und dem Schmelzpunkt der Mischungsglieder konnte ein gesetzmäßiger Zusammenhang, wie ihn C. Doelter für andere Schmelzen angibt, nicht gefunden werden.

7. Zwischen den Viskositäten kompliziert zusammengesetzter Schmelzen und den Viskositäten der als Mischungskomponenten zu betrachtenden Silikate konnte eine gesetzmäßige Beziehung nicht gefunden werden.

8. Es wurde gezeigt, daß die empirisch gefundenen Kurven sich nach der Formel

$$\eta = \frac{K}{t - C}$$

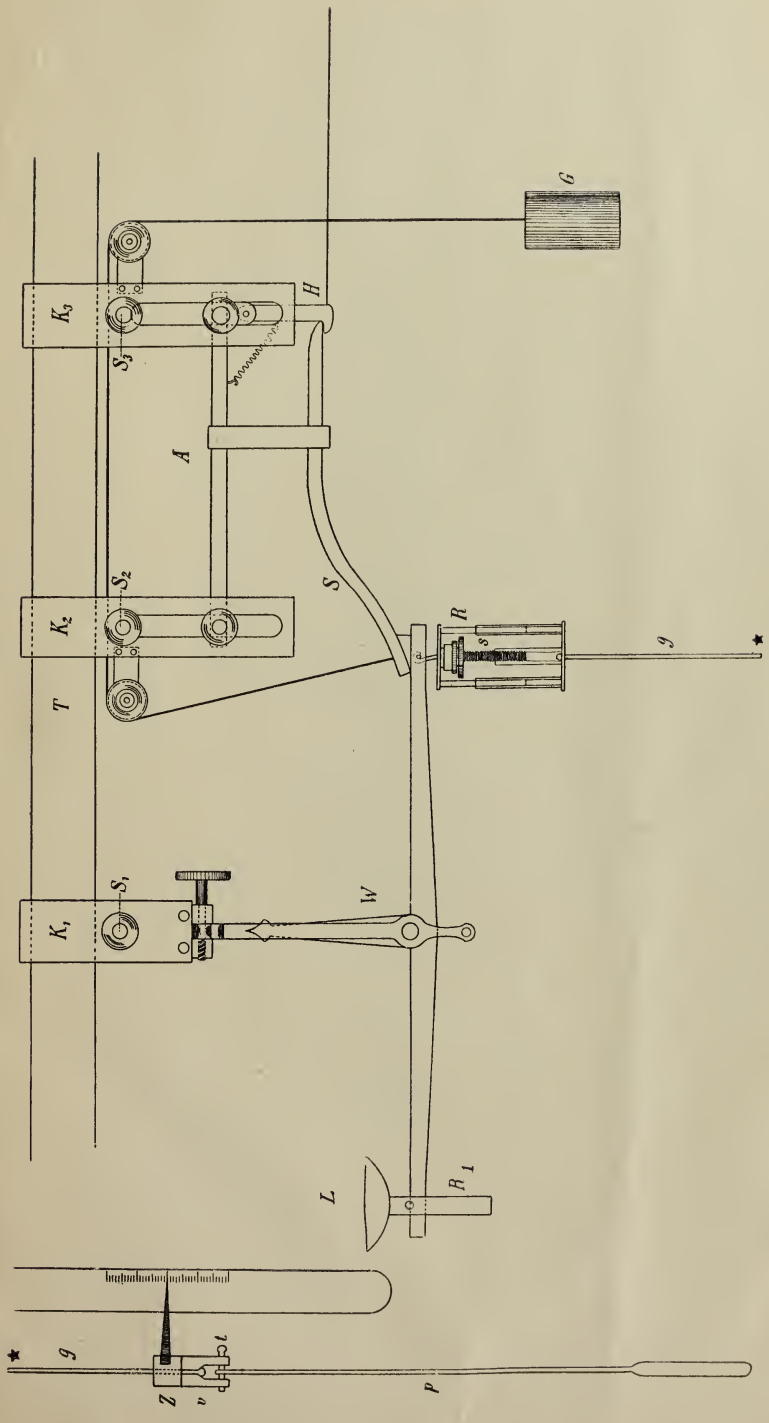
(vereinfachte Grätzsche Formel) berechnen lassen. K und C sind zwei von der Natur der Schmelze abhängige Konstanten, t die Versuchstemperatur, η die Viskosität im beliebigen Maß.

9. Der asymptotische Verlauf der Kurven macht es wahrscheinlich, daß die Dünnflüssigkeit der Silikatschmelzen bei steigender Temperatur ziemlich bald einen Grenzwert erreicht. Es ließe sich also eine noch größere Dünnflüssigkeit durch weitere Temperatursteigerung allein nicht erreichen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. G. Linck, der mit Rat und Tat vorliegende Untersuchungen wesentlich förderte, herzlich zu danken. Herrn Privatdozent Dr. R. Marc bin ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

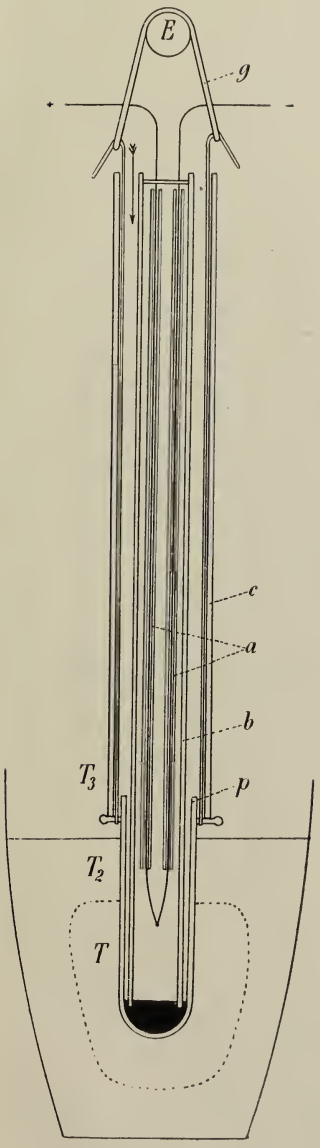
Jena, Mineralogisches und geologisches Institut.
Juli 1907.

Tafel I.



ING LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS

Tafel II.



THE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS

Lebenslauf.

Ich, Ferdinand Eberhard Greiner, wurde geboren am 8. Oktober 1881 zu Bologna, Italien, als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Gotthelf Greiner. Ich besuchte die Bürgerschule zu Bologna, das Realprogymnasium in Rudolstadt und das Realgymnasium in Saalfeld a. Saale, an welchem ich Ostern 1900 das Zeugnis der Reife erhielt. Ich war darauf zuerst in Bologna, dann in Leipzig als Kaufmann tätig; vom Winter-Semester 1900 bis Sommer-Semester 1907 studierte ich in Jena Naturwissenschaften, besonders Mineralogie.

Ich hörte die Vorlesungen und nahm teil an den Übungen der Herren Professoren: Auerbach, Detmer, Duden, Gräf, Häckel, Knorr, Linck, Noack, Philippi, L. Schultze, Stahl, J. Walther, Weber, Winkelmann, Wolff, Ziegler und der Herren Privatdozenten Marc und K. Walter.

Meiner Militärdienstpflicht genügte ich 1902/03 in Jena.

3 0112 061415375